

Die chemische Analyse.

Sammlung von Einzeldarstellungen auf dem
Gebiete der chemischen, technisch-chemi-
schen und physikalisch-chemischen Analyse.

Unter Mitwirkung von Prof. Dr. Abdeihalden-Halle, Prof. Dr. Autenrieth-Freiburg, Prof. Dr. H. Bilitz-Breslau, Dr. Birenkbach-Ludwigshafen, Prof. Dr. Böttger-Leipzig, Prof. Dr. Bredig-Karlsruhe, Prof. Dr. Brunck-Freiburg, Geh.-Rat Prof. Dr. v. Buchka-Berlin, Geh.-Rat Prof. Dr. Classen-Aachen, Hofrat Dr. Dafert-Wien, Prof. Dr. Dornstedt-Tzschschelen, Prof. Dr. Ditz-Prag, Hofrat Prof. Donath-Brünn, Prof. Dr. Ebler-Heidelberg, Prof. Dr. Ephraim-Bern, Prof. Dr. Eschweiler-Hannover, Prof. Dr.-Ing. A. Fischer-Aachen, Prof. Dr. Großmann-Berlin, Prof. Dr. Guthier-Seutgart, Geh.-Rat Prof. Dr. Haber-Berlin, Priv.-Doz. Dr. Hauser-Berlin †, Prof. Dr. Herr-Breslau, Prof. Dr. Heisig-Prag, Prof. Dr. Hinrichsen-Berlin †, Prof. Dr. König-Brünn, Prof. Dr. Jannasch-Heidelberg, Prof. Dr. Jordis-Erlangen, Dr. Jorissen-Leiden, Prof. Dr. Kippenberger-Bonn, Prof. Dr. de Koninck-Lüttich, Prof. Dr. Kremann-Graz, Prof. Dr. Küster-Berlin, Prof. Dr. Lottermoser-Dresden, Geh.-Rat Prof. Dr. Markwald-Berlin, Prof. Dr. H. Meyer-Prag, Prof. Dr. R. J. Meyer-Berlin, Prof. Dr. Moser-Wien, Prof. Dr. Neuberg-Berlin, Prof. Dr. Neumann-Breslau, Dr. Nissen-Stolberg, Dr. Dr. Passier-Freiburg, Geh.-Rat Prof. Dr. Proskauer-Berlin, Prof. Dr. Rosenthal-Bern, Dr. Roth-Göthen, Prof. Dr. Ruff-Danzig, Prof. Dr. Rupp-Königsberg, Prof. Dr. J. Schmidt-Stuttgart, Prof. Dr. Skrabal-Graz, Priv.-Doz. Dr. Stähler-Berlin, Dr. Dr. Teichert-Wangen, Prof. Dr. Ubbelohde-Karlsruhe, Prof. Ulrich-Brünn, Prof. Ulzer-Wien, Hofrat Prof. Dr. Vortmann-Wien, Prof. Dr. Wegscheider-Wien, Geh.-Rat Prof. Dr. Will-Berlin, Prof. Dr. Wislicenus-Tharandt, Prof. Dr. Wöhler-Darmstadt, Prof. Dr. Wölbling-Berlin, Priv.-Doz. Dr. Gertrud Woker-Bern und anderen Fachgenossen

herausgegeben von

Dr. B. M. Margosches,

a. o. Professor an der Deutschen Technischen Hochschule Brunn

XXI/XXII. Band:

Die Katalyse.

Die Rolle der Katalyse in der analytischen Chemie.

Von

Privatdoz. Dr. Gertrud Woker,

Vorstand des Instituts für physikalisch-chemische Biologie der Universität Bern

**II. Spezieller Teil. Erste Abteilung:
Anorganische Katalysatoren.**

Mit 18 Abbildungen.

STUTTGART.

VERLAG VON FERDINAND ENKE.

1915.

Die Katalyse.

Die Rolle der Katalyse in der analytischen Chemie.

Von

Privatdoz. Dr. Gertrud Woker,

Vorstand des Instituts für physikalisch-chemische Biologie der Universität Bern

**II. Spezieller Teil. Erste Abteilung:
Anorganische Katalysatoren.**

Mit 13 Abbildungen.



STUTTGART.
VERLAG VON FERDINAND ENKE.
1915.

Alle Rechte, insbesondere das der Uebersetzung, vorbehalten.

Copyright 1915 by Ferdinand Enke, Publisher, Stuttgart.

Druck der Union Deutsche Verlagsgesellschaft in Stuttgart.

Dem Andenken meiner Lehrer
ST. v. KOSTANECKI, J. H. van't HOFF
und H. JAHN

dankbar gewidmet.

Vorwort.

Im *allgemeinen Teile* dieses Werkes: „Die Katalyse, Die Rolle der Katalyse in der analytischen Chemie“ („Die chemische Analyse“ Bd. XI/XII) sind die generellen Gesichtspunkte in der Katalyse, die Leit- und Richtlinien des ganzen Gebietes dargelegt worden, zugleich unter Vermittlung eines möglichst umfangreichen katalytischen Tatsachenmaterials von allgemeinem Interesse. Die Fülle des zu verarbeitenden Stoffes bereitete einer übersichtlichen Darstellung außerordentliche Schwierigkeiten, und manch einer mag dem Buch darob geztürnt haben, daß es der Resultierenden zweier verschiedenartiger Anforderungen: möglichster Gründlichkeit und möglichster Kürze, folgen mußte, und daß jene Resultierende nicht mit einem idealen, goldenen Mittelweg übereinstimmt, auf dem die bei der Bewältigung des Stoffes selbst entstehenden Konflikte zur Zufriedenheit aller hätten gelöst werden können. Dem *speziellen Teil* ist durch seine so weit als möglich durchgeführte Beschränkung auf das analytische Anwendungsbereich der Katalyse manche Schwierigkeit erspart, mit der der *allgemeine Teil* zu kämpfen hatte. Auch bieten sich in einem speziellen Teil naturgemäß meist günstigere Verhältnisse für die Systematik, wenngleich ein Chaos heterogenster Tatsachen, wie es eben im Gebiet der Katalyse zu bewältigen ist, an und für sich Anforderungen stellt, die gerade in dieser Hinsicht restlos kaum zu erfüllen sind.

Mit dem prinzipiellen Bedenken gegen eine zusammenfassende Darstellung der Katalyse als solcher hat sich wie der *allgemeine Teil* so auch der *spezielle* auseinanderzusetzen. Ueber die Bedeutung des behandelten Gebietes, die ohne weiteres eine zusammenfassende Darstellung der einschlägigen Tatsachen rechtfertigt, würde es mir, über-

flüssig scheinen, ein Wort zu verlieren, wenn nicht kürzlich eine so gewichtige Stimme wie diejenige v. Lippmanns längst vergessen geglaubtes Geschütz gegen die Katalyse ins Feld geführt hätte. So sagt er: „Die Katalyse erfreut sich zurzeit einer fast fetischartigen Verehrung, und man glaubt sehr allgemein, Erscheinungen seien ausreichend erklärt, wenn man sie als katalytisch bezeichnet, wobei man doch nur eine unbekannte Größe x durch eine andere y ersetzt hat, und doch schreibt schon 1836 Berzelius an Wöhler: „Gott behüte, daß wir nur nicht anfangen, der katalytischen Kraft zuviel zuzutrauen, — das geschieht so leicht.“ Wenn v. Lippmann recht hätte, daß „katalytische“ und „unverständliche“ Wirkung gleichbedeutende Begriffe sind, dann wäre allerdings einer Darstellung dieser Erscheinungen ihr Wertvollstes, das ideelle Moment, genommen. Daß dem jedoch nicht so ist, daß vielmehr die Erklärungen katalytischer Vorgänge das letzte, höchste und nicht selten schon erreichte Ziel katalytischer Forschung darstellen, konnte schon im *allgemeinen Teil* an so und so vielen Fällen gezeigt werden. Des weiteren sei der Einwand berührt, daß jede chemische Reaktion katalytischer Beeinflussung zugänglich sein könne. Dies darf doch sicherlich mit mindestens ebenso großem Recht für wie gegen eine derartige Darstellung ins Feld geführt werden. Ganz abgesehen davon, daß zur Stunde noch die katalytische Beeinflussung nicht weniger Reaktionen gar nicht und der meisten Reaktionen nur sehr lückenhaft bekannt ist; ganz abgesehen ferner davon, daß eine Zusammenfassung des heute Bekannten zu der ebenso interessanten als notwendigen Weiterforschung auf diesem Gebiete nur anregen kann, liegt eben gerade in der großen Zahl der Prozesse, die sich vom Standpunkt der Katalyse beherrschen und vereinigen lassen, der enorme Wert dieses Begriffes. Es hieße den schönsten Stein aus der Krone von Ostwalds großem Lebenswerke herausbrechen, es hieße unserer chemischen Forschung ein zentralisierendes Prinzip von fundamentaler Bedeutung nehmen, das die Geister inmitten der so notwendigen und doch auch wieder so gefährlichen spezialistischen Zersplitterung zusammenhält, wollte man die Berechtigung einer Behandlung chemischer Wissenschaft vom

Standpunkt der Katalyse in Abrede stellen. Und was für die Chemie im allgemeinen gilt, das gilt auch für ihre großen Untergruppen, von denen die analytische Chemie, der die vorliegende Sammlung gewidmet ist, eine der wichtigsten darstellt. Auch dieser in alle chemischen Disziplinen hineinragende Zweig bedarf des einigen-den Gedankens. Mögen auch die Nahrungsmitteluntersuchung, die physiologisch-chemische, die toxikologische, die agrikulturchemische Analyse, die organische Elementaranalyse und die verschiedenen Zweige der anorganischen Analyse usw. sich bei ihrer gegenseitigen Isolierung im großen ganzen wohl befinden, es gibt doch Fälle, wo ein Kontakt, eine rasche Verständigungsmöglichkeit dringend notwendig ist. An beinahe jeden Analytiker treten auch Fragen heran, die aus seinem Spezialgebiet herausfallen; das Gebiet, dem sie angehören, ist ihm bei der heute üblichen Parzellierung der Wissenschaft und namentlich eben der chemischen und analytisch-chemischen Wissenschaft häufig fremd. Das ist bekanntlich der große Mangel des Spezialisierungssystems. Dieses liegt nun aber in der natürlichen Entwicklungslinie aller Wissenschaft. Wir können folglich hier so wenig an ein Zurückschrauben zu primitiveren Zuständen, die eine Beherrschung des geringen, ehemals bekannten Tatsachenmaterials aller Gebiete leicht ermöglichten, denken, wie etwa an eine Rückbildung unserer wirtschaftlichen Verhältnisse. Nur ein großzügiger, zentralistischer Gedanke vermag hier ausgleichend einzugreifen, und aus der Ueberzeugung heraus, daß die Katalyse eben durch ihr Hineinspielen in die heterogensten chemischen Vorgänge solch ein wertvolles Bindeglied darstellt, habe ich die Bearbeitung der Katalyse für den Analytiker in Angriff genommen.

Ich habe mich bemüht, ein möglichst vollständiges Bild der katalytischen Methoden der Analyse von den lediglich historisches Interesse beanspruchenden bis zu den modernen, im Gebrauch befindlichen Verfahren zu entwerfen und durch eine gründliche Besprechung vieler in Frage kommender Vorschriften dem Analytiker, insbesondere in jenen Gebieten, die über seine fachwissenschaftliche Sphäre hinausgehen, zu dienen. Eine größere Zahl, namentlich die

Harnanalyse betreffende Methoden, unter denen sich manche finden, über deren Brauchbarkeit sich keinerlei Angaben in der Literatur finden, sind von mir nachgeprüft worden; in anderen Fällen habe ich die von berufenster Seite erprobten Vorschriften aus der Original-literatur oder aus den einschlagigen Lehr- und Handbüchern angeführt.

Vielleicht mag es zuerst ein wenig befremden, daß analytische Verfahren der Kohlenhydratchemie, der physiologischen, der toxi-kologischen, der landwirtschaftlichen Chemie, die Untersuchung von Oelen, von mannigfachen anorganischen Produkten sowie Methoden der organischen Elementaranalyse und der Gasanalyse friedlich nebeneinander zu finden sind. Man hat sich eben daran gewöhnt, jedes dieser einzelnen Verfahren in einem Milieu anzutreffen, das sein Gepräge durch die weitgehendste Anpassung an die wissenschaftliche und industrielle Arbeitsteilung der modernen Chemie erhalten hat. Nicht die innere Zusammengehörigkeit, sondern ein äußeres Band, das die Fachinteressen geknüpft haben, vereinigt eine größere oder kleinere Gruppe von chemischen Erfahrungen zu einer neuen Einheit, welche den praktischen Bedürfnissen irgendeines chemischen Spezialgebietes Rechnung trägt. Selbstverständlich sind solche Spezialwerke unentbehrlich; es wäre nicht denkbar, z. B. im Bereich der analytischen Chemie ganz ohne den gewohnten Zuschnitt der vielen ausgezeichneten Lehrbücher fertig zu werden.

Der vorliegende Band der Sammlung: „Die chemische Analyse“ bezweckt daher auch keineswegs ein, jedenfalls sehr wenig erfolgreiches, Attentat auf die bewährte konventionelle Einteilung und Abzirkelung der Fachliteratur. Wohl aber möchte dieser Band im Einklang mit den vorigen Ausführungen ergänzend, das gegenseitige Verständnis einander entfremdeter Wissenszweige anbahnend wirken.

Es war mir außerordentlich wertvoll und gereicht dem Buch zum großen Vorteil, daß der Herausgeber dieser Sammlung, Herr Professor Dr. Margosches, der auch die Liebenswürdigkeit hatte, die Korrekturbogen einer gründlichen Durchsicht zu unterziehen und die Abfassung des Autorenregisters zu übernehmen, mir mit Rat und Tat

zur Seite stand und mir aus seiner reichen analytischen Erfahrung heraus eine große Zahl wichtiger Winke und freundlicher Anregungen zuteil werden ließ. Ich gebe daher der Hoffnung Ausdruck, es möchte mir, dank dieser gütigen Mitwirkung in verschiedenster Hinsicht, für die ich Herrn Professor Dr. Margosches meinen herzlichsten Dank ausspreche, gelungen sein, ein Buch zu schaffen, das der Analytiker im alten und neuen Weltteil analytisch-chemischer Forschung gerne befragt und das ihm in seiner Gesamtheit vielleicht auch dann etwas zu geben vermag, wenn das eigene Erfahrungsbereich der katalytischen Betrachtungsweise nur spärliche Entwicklungsmöglichkeiten bietet oder wenn eine katalytische Methode, deren sich die analytische Praxis bedient, nicht von jenem dominierenden Standpunkt aus behandelt werden konnte, den nur eigene, jahrelange Erfahrung zu vermitteln vermag. Jeden Wink, jeden Verbesserung- oder Abänderungsvorschlag, der mir aus dem Leserkreise zukommt, nehme ich mit großem Dank entgegen, und ich werde nicht verfehlen, in den „*Nachträgen zur Katalyse*“ darauf einzugehen, denn nur durch ein Zusammenarbeiten vieler kann jener Grad von Vollkommenheit tatsächlich erzielt werden, den zu erreichen dem Herausgeber und dem Autor vorgeschwebt hat. Schon nach der Veröffentlichung des *allgemeinen Teiles* der Katalyse sind mir durch die Güte vieler Forscher zahlreiche Arbeiten zugegangen, für die ich bestens danke. Da die Entwicklung der Katalyse während der letzten Jahre einen solchen Umfang angenommen hat, daß die Zahl der zu berücksichtigenden Nachträge in die Tausende geht, so mußte leider von einer Bearbeitung derselben in einem Anhangkapitel des *speziellen Teils*, wie dies seinerzeit beabsichtigt wurde, Abstand genommen und der später erscheinenden besonderen Nachtragspublikation, welche alles in allgemeiner und analytischer Richtung über Katalyse während der letzten Jahre veröffentlichte, zusammenfaßt, zugewiesen werden, um nicht den spezifisch analytischen Charakter des vorliegenden *speziellen Teiles* durch der chemischen Analyse fremdes Tatsachenmaterial zu verwischen¹⁾.

¹⁾ Um diese Nachtragspublikation zu einem möglichst umfassenden Bilde der modernsten katalytischen Forschung zu gestalten, gestattet sich die Unter-

Noch in anderer Hinsicht hat die ins Massenhafte angewachsene neueste Literatur im Bereich der Katalyse auf die Anlage des *speziellen Teils* zurückgewirkt. Auf Anregung des Herrn Professor Margosches wurde nämlich dieser Teil der „Katalyse“, der ursprünglich in einem Bande erscheinen sollte, in zwei Abteilungen geteilt, von denen die erste hier vorliegende den anorganischen Katalysatoren, die zweite, demnächst erscheinende, den biologischen Katalysatoren (Fermenten) gewidmet ist. Durch diese Zweiteilung wird eine ausgiebigere Berücksichtigung des einschlägigen Tatsachenmaterials, wie ein Eingehen auf die spezifische Eigenart der beiden Katalysatorengruppen und eine Anpassung an weit auseinanderliegende Interessensphären im Gebiet der chemischen Analyse möglich. Nichtsdestoweniger bleibt der innere Zusammenhang der beiden Doppelbände, in welche der *spezielle Teil* zerfällt, auf der ganzen Linie gewahrt, wie auch der Kontakt mit dem *allgemeinen Teil*, auf welchen, um Wiederholungen zu vermeiden, stets hingewiesen wird, lebendig erhalten worden ist.

An dieser Stelle sei mir gestattet, den Herren Professor Dr. Huber, ord. Professor der Mathematik an der Universität Bern, Professor Dr. Schaffer, Vorstand des Laboratoriums des schweizerischen Gesundheitsamts, Dr. Liechti, Vorstand der schweizerischen agrikulturchemischen Versuchsstation und Dr. v. Fellenberg, Assistent des Laboratoriums des schweizerischen Gesundheitsamts, die die Freundlichkeit hatten, einzelne Abschnitte dieses Bandes im Korrekturabzug durchzusehen oder mir wertvolle fachmännische Ratschläge erteilt haben, hierfür bestens zu danken. Vor allem aber drängt es mich, Herrn Kommerzienrat Dr. Alfred Enke, dem Verleger der Sammlung: „Die chemische Analyse“ meinen wärmsten Dank dafür auszusprechen, daß er wie beim *allgemeinen Teil* der Katalyse, so auch bei den zwei Abteilungen des *speziellen Teiles* allein das wissenschaftliche Interesse hat walten lassen, trotz der ganz außerordentlichen Opfer, die dadurch für den Verlag verursacht wurden.

zeichnete, ihre schon im *allgemeinen Teil* an die Heeren Autoren gerichtete Bitte, um freundliche Ueberlassung von Separatabzügen ihrer einschlägigen Publikationen hier zu wiederholen.

Die Verfasserin schließt dieses Vorwort mit dem Wunsche, es möchte ihr in Verfolgung jener Fäden, durch die das Gebiet der analytischen Chemie mit Ostwalds Lehre von der Aenderung der Reaktionsgeschwindigkeit verknüpft ist, geglückt sein, hier und dort das Interesse der Analytiker für diese Beziehung wachgerufen zu haben, ungeachtet dessen, daß der vorliegende Band nicht Anspruch auf die sachliche Vollendung eines analytischen Lehrbuchs erheben kann, ungeachtet auch dessen, daß die Würdigung vieler schöner Originalarbeiten und zusammenfassender Darstellungen — unter welchen letzteren ein spanisches Werk: „La catalisis quimica“ des P. Eduardo Vittoria, ein russisches: „Untersuchung im Gebiete der Kinetik der chemischen Reaktionen und Katalyse“ von Orlow, und ein englisches: „Chemical statics and dynamics“ von Mellor genannt seien —, durch die die katalytische Forschung während der letzten Jahre bereichert worden ist, für die „*Nachträge zur Katalyse*“ aufgespart werden mußte, teils wegen des Fehlens eines direkten Zusammenhangs mit der analytischen Chemie, teils wegen der noch nicht völligen Abklärung dieser oder jener Frage, teils wegen der Unerschöpflichkeit der Materie selbst, deren Bearbeitung von Jahr zu Jahr schwierigere, für den einzelnen kaum mehr zu bewältigende Anforderungen stellt. Was diesen letzteren Punkt betrifft, so sei es frei ausgesagt, daß daran größtenteils die enorme Entwicklung der deutschen Wissenschaft die Schuld trägt, so sehr sich z. B. auch, wie die soeben zitierten fremdsprachigen Werke, sowie Sabatiers vorzügliches Buch: „La catalyse“ und schon im *allgemeinen Teil der „Katalyse“* genannte Arbeiten zeigen, in anderen Ländern ein wachsendes Interesse für die Katalyse bemerkbar macht. Deutschland hat sich seiner Hegemonie auf wissenschaftlichem Gebiete nicht gerühmt. Es kannte nur eine internationale Wissenschaft. Mit vollen Händen streute es seine Gaben, seine mühsamen Errungenschaften nach Osten und Westen, nach Norden und Süden aus. Wie hat man Deutschland für die Kulturarbeit auf diesem wie so vielen anderen Gebieten gedankt? —

Und während das Volk der Dichter und der Denker im Kampf

um seine Kultur, die ein guter Teil der Kultur der ganzen Welt geworden ist, aus tausend Wunden blutet, bringt es noch die innere Kraft auf, weiter zu schaffen. Zeitschriften und selbst Bücher erscheinen wie zuvor.

Das vorliegende Buch wurde während der Drucklegung vom Kriege überrascht, und die Verfasserin kann nur ihrer Bewunderung dafür Ausdruck geben, daß der Verlag trotz allem den Druck in dieser schweren Zeit so fortgeführt hat, als wäre nichts geschehen. Herrn Kommerzienrat Dr. Enke sei auch für seinen großen Opfermut der herzlichste Dank ausgesprochen.

Bern (Schweiz), Dezember 1914.

Gertrud Woker.

Inhaltsübersicht.

	Seite
Vorwort	VII—XIV
Einleitung	1—11
I. Katalyse durch Wasser	12—27
A. Positive Katalysen	12—14
B. Negative Katalysen	14—27
Bestimmung von Wasser in konzentrierter Schwefelsäure 14	
bis 18. Bestimmung von Wasser im Aethylalkohol 18—25.	
Bestimmung von Wasser in Methylalkohol 25—27	
II. Katalyse durch Hydroxylionen	27—108
A. Positive Katalysen	27—102
Katalytische Umlagerungen ohne Folgeveränderung und deren	
Anwendbarkeit zur Hydroxylionenbestimmung	31—37
Katalytische Umlagerungen mit Folgeveränderung	37—60
Kondensation und Spaltung	87—42
Beschleunigung von Wasseranlagerungen und -abspaltungen	
durch Hydroxylionen	42—43
Beschleunigende Wirkung des Hydroxylions bei Substitutionen	
Der Einfluß des Hydroxylions auf Oxydations- bzw. Reduktions-	
reaktionen	47—49
1. Oxydationen durch Luftsaauerstoff in Gegenwart von Basen	50—60
Die durch Hydroxylionen bedingte Beschleunigung der	
Zuckeroxydation vermittels Luftsaauerstoff 51—57. Nach-	
weis des Traubenzuckers im Harn nach Moore-Heller	
57—58. Die Bestimmung von Milchsucker mittels Alka-	
lien 58—60.	
2. Oxydationen durch sauerstoffabgebende Körper in Gegenwart	
von Basen	60—101
Die durch Hydroxylionen bedingte Beschleunigung der	
Zuckeroxydation vermittels eines nichtmetallischen Zu-	
satzes	60—63
Die durch Hydroxylionen bedingte Beschleunigung der Zucker-	
oxydation vermittels eines metallischen Zusatzes	63—90
a) Anwendung für die Ermittlung des Zuckers	63—90
b) Anwendung für die Bestimmung von Metallen	90
c) Anwendung für die Prüfung auf freie Hydroxylionen	90—91
Weitere Anwendungen der Hydroxylionenkatalyse bei ver-	
wandten Reaktionen	91—99
a) Die Biuretreaktion 91—93. b) Reaktionen, welche in	
Gegenwart von Metallammoniak verlaufen, und deren ana-	
lytische Anwendung 93—99.	
Die an sehr geringe Hydroxylionenkonzentrationen gebun-	
denen Reaktionen	99—101
B. Negative Katalysen	102—108
III. Katalyse durch Wasserstoffionen	104—261
A. Positive Katalysen	104—254

	Seite
Theorie der Inversion	105—118
a) Die Ermittlung der Wasserstoffionen	118—132
1 Die Bestimmung der Stärke einer Säure	118—119
2 Die Messung kleiner Dissoziationsgrade	119—122
3. Die Bestimmung der Hydrolyse	122—123
4 Die Bestimmung der freien Säure im Magensaft	123—129
Zur Frage der Wasserstoffionenbestimmung im Blut	129—132
b) Weitere Anwendungen der Rohrzuckerinversion	132—144
Die Ermittlung des Rohrzuckers	132—144
a) Das optische Verfahren 132—135 b) Das chemische Verfahren 135—144.	
Die Bestimmung des Rohrzuckers im Wein	137—139
Die Bestimmung des Rohrzuckers in kondensierter Milch neben Milchsucker	139—142
Der Nachweis des Rohrzuckers durch Inversion und nachfolgende Farbenreaktion der Hexosen	142—144
Die Säurespaltung anderer Disaccharide	145—146
Die Inversion der Raffinose	146—148
Die Säurespaltung der Dextrine	149—151
Die Dextrinbestimmung in Gemischen	151—158
Die Honiguntersuchung	153—158
Die Säurespaltung der Stärke	158—168
Die Bestimmung der stickstofffreien Extraktstoffe (Kohlenhydrate) eines Futtermittels	168—171
Bestimmung des Rohrzuckers	169
Bestimmung des Dextrins	169—170
Bestimmung der Stärke	170—171
Die Säurekatalyse anderer hochmolekularer Kohlenhydrate	171—198
Die Bestimmung des Glykogens	171—176
Die Bestimmung der Zellulose (Rohfaser)	176—177
Die Säurespaltung der Glukoside	178—181
Die Hydrolyse der Säureamide und verwandter Körper	181—188
Die katalytische Spaltung des Azetanilids und verwandter Antipyretika und deren Aethersäuren	189—192
Die Säurespaltung des Harnindikans	192—196
Die Katalyse hochmolekularer Ester	196—198
Die Kondensationskatalysen	198—249
1. Die innere Anhydrierung	198—199
2. Die Kondensation verschiedener Moleküle	199—249
Die Esterbildung mittels Salzsäure als Katalysator	199—206
Die Anwendung der Esterifizierung zur Bestimmung von Harz in Seife	200—201
Die Anwendung der Esterbildung bei der Bestimmung der aus Eiweiß abgespaltenen Monoaminosäuren	201—202
Weitere Anwendungen der Esterbildung in Gegenwart von Säuren	202—203
Die Anwendung der Esterbildung zur Unterscheidung von Karbonsäuren und Sulfosäuren	203—204
Die Abhängigkeit der Esterbildung von konstitutiven Einflüssen bei den Karbonsäuren und ihre analytischen Konsequenzen	204—206
Analytische Anwendungen der Esterbildung mittels konzentrierter Schwefelsäure	207
Anwendungen der Esterifizierung in Gegenwart der reagierenden Säure allein	207—211
Die Furfuralreaktionen	211—248
I. Die Furfuralbildung aus Pentosen	212—225
a) Die Ermittlung der Pentosen, Methylpentosen und Pentosane	212—222
b) Die Ermittlung der Glukuronsäure	222—234
c) Die Cholesterinprobe	225

	Seite
II. Die Bildung von Furfurolen aus anderen Kohlenhydraten .	225—244
a) Die Reaktionen des aus Rohrzucker entstehenden Furfurolderivats .	225—231
1 Die Pettenkofer'sche Gallensäurereaktion .	225—226
2. Die Baudouinsche Reaktion .	226—229
3. Der Nachweis von Alkaloiden mittels der Furfurolreaktion .	229—230
a) Narkotin 229. b) Veratrin 229—230. c) Kodein 230. d) Morphin 230.	
4. Der Nachweis von Phenolen und α -Naphthol .	230
5. Der Nachweis von Rohrzucker nach Rothenfußer .	230—231
b) Die Reaktionen des aus Hexosen, Polysacchariden, Glykosiden und dem Kohlenhydratkomplex des Eiweiß mittels Säuren abgespaltenen Furfurolkörpers .	231—237
1. Die Reaktion von Molisch und ihre Anwendungen .	231—234
Der Nachweis von Traubenzucker 231—233 Der Nachweis von Eiweiß 233—234.	
2. Die Reaktion von Liebermann .	234
3. Die Eiweißreaktion von Reichl .	234—235
4. Die Reaktion auf Skatol und Indol .	235
5 Die Reaktion auf Saponine .	235
6. Die Bildung von Huminsubstanzen .	236—237
c) Die Reaktionen des aus Fruktose gebildeten Furfurols .	237—244
Die Fiehesche Reaktion .	238—244
III. Reaktionen mit freiem Furfurol .	244—248
1. Die Gallensäurereaktion .	244
2. Die Narkotinprobe .	244—245
3. Die Veratrinprobe .	245
4. Die Santoninprobe .	245
5. Weitere Furfurolproben der Alkaloide und Glukoside .	245
6. Der Nachweis von Tyrosin .	245—246
7. Die Baudouinsche Reaktion in der Modifikation von Villavecchia und Fabris .	246—247
8. Der Nachweis des Harnstoffs nach Schiff .	247—248
Die Ermittlung des Furfurols .	248
IV. Reaktionen mit anderen Aldehyden .	249
Weitere Reaktionsbeschleunigungen durch Säuren .	249—254
B Negative Katalysen .	254—261
IV. Katalyse durch Jodionen .	262—277
A. Positive Katalysen .	262—275
B Negative Katalysen .	276—277
V. Katalyse durch Neutralsalze .	277—313
A. Positive Katalysen .	278—307
Die Theorie der Neutralsalzwirkung .	278—291
Der Ionenantagonismus .	291—295
Die analytischen Anwendungen der Neutralsalzkatalyse .	296—307
1 Störungen durch Neutralsalze .	296
2. Neutralsalze als Hilfsmittel zur Beschleunigung oder Verstärkung analytisch wichtiger Reaktionen .	296—307
a) Farbenreaktionen .	296—298
b) Fällungsreaktionen .	299—302
c) Löslichkeitsbegünstigungen .	302—306
d) Andersartige Reaktionen .	306—307
B. Negative Katalysen .	307—313
a) Farbenreaktionen .	308—310
b) Andersartige Reaktionen .	310—313
VI. Katalyse durch Schwermetalle, Oxyde und Salze .	313—537
A. Positive Katalysen .	313—529
Woker, Die Katalyse. Anorganische Katalysatoren .	II

	Seite
Die analytische Anwendung der Platinkatalyse und der Katalyse der anderen Metalle der Platingruppe . . .	318—385
Anwendungen in der Gasanalyse . . .	318—349
1. Die Entwicklung der katalytischen Methoden der Gasanalyse . . .	318—317
2. Die Sauerstoffübertragungen durch die Metalle der Platingruppe . . .	317—335
Die Bestimmung des Kohlenoxyds 317—318. Die Ermittlung von schlagenden Wetter 319—324. Die Schwefelbestimmung im Leuchtgas 324—328. Die fraktionierte Verbrennung 328—335.	
3. Die Wasserstoffübertragungen durch die Metalle der Platingruppe . . .	335—346
Die Bestimmung des Stickoxyds und Stickoxyduls durch Verbrennen mit Wasserstoff in Gegenwart von Platin 346.	
4. Katalytische Spaltungen durch die Metalle der Platingruppe . . .	347—349
a) Die Spaltung des Stickstoffoxyduls . . .	347
b) Die Bestimmung von Ozon neben Chlor und Untersalpetersäure . . .	347—349
Anwendungen bei der Analyse flüssiger und fester Körper	349—385
1. Bei anorganischen Substanzen . . .	349—354
1. Katalytische Spaltung durch Platin . . .	349—350
Die Bestimmung des Wasserstoffperoxyds mittels Platinschmelze 349—350.	
2. Platin als Wasserstoffüberträger . . .	350—351
3. Platin als Sauerstoffüberträger . . .	351—354
Verbrennung im Platintiegel 351—352. Bestimmung des Schwefels in Kohlen 352—354.	
II Bei organischen Substanzen . . .	355—385
Platin als Sauerstoffüberträger . . .	355—382
Nachweis von Alkohol 355—356. Versäuerung organischer Substanzen 356—357. Die organische Elementaranalyse mittels Platin 357—382.	
Die analytische Anwendung der Aktivierung durch Platinmetalle und deren Salze . . .	382—385
Die analytische Anwendung der Silberkatalyse . . .	385—397
Das Silber als Aktivator und die Verwendung dieser Eigenschaften in der chemischen Analyse . . .	385—389
Die sauerstoffübertragende Wirkung des Silbers . . .	389—394
Die Bestimmung des Mangans in Eisen und Stahl 389—393. Die Bestimmung des Sauerstoffs in Persulfaten 393—394.	
Die katalytischen Spaltungen durch Silber . . .	394—397
Die ozonersetzensche Wirkung des Silbers 395—396. Die wasserstoffperoxydzersetzende Wirkung des Silbers 396—397.	
Die analytische Anwendung der Kupferkatalyse . . .	397—419
a) Das Kupfer als Sauerstoffüberträger . . .	397—410
Das Kupfer in der organischen Elementaranalyse . . .	397—400
Das Kupfer in der Gasanalyse . . .	400—401
Die Anwendung des Kupferoxyds zur fraktionierten Verbrennung 400. Die Anwendung des Kupferoxyds zur Ermittlung von Spuren brennbarer Gase 400—401. Die Anwendung des Kupfers zur Prüfung des Leuchtgases auf Schwefelkohlenstoff 401.	
Die Verwendung des Kupfers zur Analyse von flüssigen Untersuchungsmaterialien . . .	402—410
Der Nachweis von Methylalkohol in Äthylalkohol	

402. Der Nachweis von Blausäure 402—409. Die Ermittlung des Phosphors in Phosphorblen 409—410. Die Prüfung der Öle 410.	
b) Die spaltende Wirkung des Kupfers	410—418
Die Unterscheidung von primären, sekundären und tertiären Alkoholen 411—413	
c) Das Kupfer als Aktivator	418—419
Die Ausführung von Reduktionen in der chemischen Analyse mit Hilfe von Metallen, die durch Kupfer aktiviert sind	418—418
Die Bestimmung der Nitrate und Nitrite 414—417. Die Bestimmung der Chlorate 417—418. Die Devardasche Legierung und ihre Wirkungsweise 418.	
Der Nachweis des Wasserstoffperoxyds durch die potenzierte katalytische Wirkung von Ferrosulfat und Kupfersulfat	419
Die analytische Anwendung der Quecksilberkatalysen	419—428
a) Das Quecksilber und seine Salze als Sauerstoffüberträger	420—423
Die analytische Anwendbarkeit der Oxydationsbeschleunigung durch Sublimat 420. Die analytische Anwendbarkeit der Oxydationsbeschleunigung durch andere Quecksilbersalze 420—421. Erkennung und Unterscheidung der fetten Öle 421—423.	
b) Quecksilber als Induktor	423—427
Unterscheidung der trocknenden und nicht trocknenden Öle und der Nachweis einer Verfälschung des Leinöls 424—426. Der fällungsinduzierende Einfluß des Quecksilbers bei der Scheidung dieses Metalls von Arsen und Antimon 427.	
c) Quecksilber als Aktivator	427—428
Die analytischen Anwendungen der Amalgame 427 bis 428. Der Nachweis von Sublimat in Kalomel 428.	
Die analytische Anwendung der Bleikatalyse	428—436
a) Das Blei und seine Verbindungen als Sauerstoffüberträger	428—435
Die Prüfung der Öle 428—435	
b) Die Bleikatalyse des Wasserstoffperoxyds	435—436
Bestimmung des Wasserstoffperoxyds 435—436	
c) Das Blei als Induktor von Fällungsreaktionen	436
Die analytische Anwendung der Mangankatalyse	436—472
a) Das Mangan und seine Verbindungen als Sauerstoffüberträger	436—466
Theorie des Trockenprozesses der Öle 436—438. Bishop's Verfahren zur Prüfung der Öle 438—439. Die Oxalsäure-Permanganatreaktion und ihre Beschleunigung durch $MnSO_4$	439—449
Die Permanganattitration des Eisens in salzsaurer Lösung und deren Beschleunigung durch $MnSO_4$	449—454
Die Anwendung des Mangansulfats bei der Titration von Vanadin-, Molybdän-, Zinn- und Uranverbindungen	455—456
Die Bestimmung des Mangans mittels Kaliumpermanganat und der Einfluß des Mangansulfats auf diese Reaktion	456—463
Das Mangansulfat als Beschleuniger der Kaliumpermanganat-Wasserstoffperoxydreaktion	463—464
Der Einfluß von Mangansalzen auf die Sulfitoxydation durch Permanganat	464—468
Die Anwendung des Mangans zur Beschleunigung	

der oxydativen Zerstörung organischer Substanzen	
466. Die Anwendung des Mangandioxyds für den	
Bruzinnauchweis 466—467	
b) Die spaltende Wirkung des Mangandioxyds . . .	467—470
Die Anwendung des Mangandioxyds zur Wasserstoff-	
peroxydzerstörung 467—470.	
c) Mangan als Induktor von Fällungsreaktionen . . .	471—472
d) Mangannitrat als Induktor von Lösungsreaktionen . . .	472
Die analytische Anwendung der Eisenkatalyse . . .	472—495
a) Die Anwendung des Eisens als Sauerstoffüberträger . .	473—485
1. Bei Flüssigkeiten	473—483
Die Guajakreaktion auf Blut und verwandte Re-	
aktionen	473—483
Die Schönbein-van Deensche Probe 473—478.	
Die Beschleunigung der Wasserstoffperoxyd-Jod-	
kaliumoxydation durch Ferrosulfat 478—479 Die	
Beschleunigung der Wasserstoffperoxyd-Indigoxy-	
dation durch Ferrosalze 479—481. Die Beteiligung	
von Eisensalzen bei Reaktionen auf Alkaloide und	
einige andere Stoffe 482—483.	
2. Bei festen Körpern	483—485
Die Verbrennungsprobe 483—484. Kohlenstoffbestim-	
mung im Stahl 484—485. Die Anwendung von	
Eisen zur Elementaranalyse 485	
b) Das Eisen als Katalysator chemischer Zersetzungen . .	486—487
c) Das Eisen als Überträger von Stickstoff, Halogen und	
Wasserstoff	488
d) Das Eisen als Aktivator	489—492
e) Das Eisen als Induktor von Lösungsreaktionen . . .	492—493
Die Bestimmung des Titans 492—493	
f) Das Eisen als Induktor von Fällungsreaktionen . . .	493—495
Die analytische Anwendung der Kobaltkatalyse . . .	495—500
Das Kobalt als Sauerstoffüberträger	495—499
Bestimmung des Schwefels in Kohle 495—497. Die	
Anwendung des Kobalts in der Elementaranalyse	
497—498. Die Bestimmung des Kohlenstoffs in	
Eisen und Eisenlegierungen 498—499.	
Das Kobalt als Katalysator chemischer Zersetzungen . .	499—500
Die analytische Anwendung der Nickelkatalyse	500—514
Die katalytischen Hydrierungen mittels Nickel . . .	500—511
Die katalytischen Spaltungen mittels Nickel . . .	511—513
Nickel als Katalysator von Sauerstoffübertragungen . .	513—514
Nickel als Induktor	514
Die analytische Anwendung der Chromkatalyse . . .	514—516
a) Chrom als Katalysator chemischer Zersetzungen . .	514—515
Die Wasserstoffperoxydzerstörung durch Chromsaure	
514—515.	
b) Chrom als Induktor von Fällungsreaktionen	515—516
Die analytische Anwendung der Molybdänkatalyse . . .	516—518
Die analytische Anwendung der Vanadinkatalyse . . .	518—519
Wolfram als Induktor von Fällungsreaktionen . . .	519
Die analytische Anwendung der Katalyse seltener Erden	
Die Cerkatalyse	519—520
Die Thoriumkatalyse	520—521
Die analytische Anwendung der Wismutkatalyse . . .	521
Die analytische Anwendung der Zinnkatalyse . . .	522
Zinn als Induktor von Fällungsreaktionen	522
Die analytische Anwendung der Zinkkatalyse	522—525
Zink als Induktor von Lösungsreaktionen	522—523
Die Chlorkonzentrationsreaktionen	523—525

Die analytische Anwendung des Barium-, Kalzium-, Kad-	
mium-, Magnesium- und Aluminiumkatalysen . . .	525—529
B. Negative Katalysen	529—537
Die Hemmungen von katalytischen Oxydations-Reduk-	
tionsprozessen und deren analytische Anwendung . . .	529—533
Prüfung des Quecksilbers auf eine Verunreinigung	
mit Zinn und anderen leicht oxydierbaren Metallen	
529—531. Der Nachweis von Sublimatspuren 532	
Die Hemmung der Oxydation saurer Arsenolösungen	
bei deren Titration mit Kaliumpermanganat 532 bis	
533. Die antikatalytische Wirkung von Palladium-	
trägern 533.	
Verzögerung einer Allotropisierung durch Schwer-	
metalle	533
Analytisch in Betracht kommende Fällungsverzöge-	
runge durch Metalle und ihre Verbindungen . . .	534—536
Lösungsverzögerungen durch Metalle und ihre Verbin-	
dungen	536—537
VII. Katalyse durch Gase und Dämpfe	537—547
Negative Katalysen	537—547
Die Hemmung der Phosphoroxydation	538—545
Der Phosphor als sauerstoffabsorbierendes Mittel 538	
bis 540. Die Ausmittlung des Phosphors in der	
gerichtlich-chemischen Praxis 540—545	
Die Hemmung der Katalasewirkung durch Zyanwasser-	
stoff	545—546
Die Verzögerung der Jodstärkeaktion durch Queck-	
silberdämpfe	546—547
Das Chlor als negativer Katalysator	547
VIII. Katalyse durch Licht	547—554
IX. Reaktionsbeschleuniger von unbestimmter Zugehörigkeit	554—596
I. Die Reaktionen zwischen Formaldehyd und einem Chro-	
mogen	555—560
a) Der Formaldehydnachweis	555—556
b) Der Formaldehyd als analytisches Reagens	556—560
1. Der Nachweis des Morphins 556—557. 2. Der	
Nachweis des Pilokarpins 557. 3. Der Nachweis von	
Salizylsäure 557. 4. Der Nachweis von Wasserstoff-	
peroxyd 557—558. 5. Der Nachweis von Cholesterin	
558. 6. Der Nachweis von Proteinsubstanzen 558.	
7. Der Nachweis von Methylalkohol in Äthylalkohol	
558—559. 8. Der Nachweis von Indol 559. 9. Der	
Nachweis von Guajakol 559. 10. Die Formolbild-	
ung 560.	
II. Die Reaktionen von anderen Aldehyden und Ketonen . . .	560—569
1. Die Alkaloidreaktion von Melzer 560—561. 2. Die	
Verwendung aromatischer Aldehyde für die Unter-	
suchung der Spirituosen 561. 3. Die Anwendung	
des Vanillinsalzsäureagens 561—562. 4. Die Ver-	
wendung aromatischer Aldehyde für den Eiweiß-,	
Indol- und Skatolnachweis 562—563. 5. Die Reaktion	
von Adamkiewicz und deren Anwendungsarten	
563—565 a) Der Eiweißnachweis 563—564. b) Der	
Nachweis der Glyoxalsäure 564—565. 6. Die Ein-	
wirkung von Aldehyden auf Pyrrolkörper 565. 7. Die	
Reaktion von Kreis 565—568. 8. Die Reaktionen der	
Ameisensäure in Gegenwart von Salzsäure 568. 9. Der	
Nachweis des Cholins mittels Alloxan 568—569.	

	Seite
III. Farbenreaktionen mit Phenolen in Gegenwart von Säuren	569—572
1. Das Phlorogluzinsalzsäurereagens 569—570	
2. Das Phlorogluzinsalpetersäurereagens 570—572. Die Reaktion von Bellier 570—571.	
3. Die Reaktion zwischen Saccharin und Resorzin 572.	
IV. Farbenreaktionen mit Aminen in Gegenwart von Säuren	572—578
1. Der Nachweis von Dulzin 572.	
2. Die Methode von Manseau zur Unterscheidung von Heroin und Morphin mittels Hexamethylentetramin und Schwefelsäure 572—578.	
V. Farbenreaktionen mit Säuren	578—575
1. Der Nachweis von Menhadentran in Dorschlebertan 578.	
2. Alkaloidreaktionen 578—575.	
VI. Farbenreaktionen mit konzentrierter Schwefelsäure allein	575—577
Die Induktionen	577—588
Weitere Reaktionsbeschleunigungen unbestimmter Zugehörigkeit	584—588
Negative Katalyse	588—596
Sachregister	597—706
Autorenregister	767—789

Einleitung.

Die Kenntnis katalytischer Erscheinungen führt bis ins Altertum und Mittelalter zurück. Von verschiedenen der im folgenden Doppelbande eingehend besprochenen fermentativen Prozessen abgesehen, war vornehmlich die Aetherbildung durch Destillation von Alkohol und Schwefelsäure schon den Arabern bekannt. In den Vorschriften des Alchimisten Pseudo-Geber wird ferner erwähnt, daß bei der Reinigung des Goldes durch ein Kupellationsverfahren der Salpeter eine Beschleunigung des Prozesses bewirke. Auch kannten die Alchimisten den direkten Vorläufer des Bleikammerprozesses; denn sie stellten Schwefelsäure dar, indem sie Schwefel verbrannten, dem sie Salpeter beigemengt hatten.

Einen ganz neuen Zuwachs erhielt die Kenntnis katalytischer Erscheinungen dann vor allem im 16. und 17. Jahrhundert, als die Vertreter der iatrochemischen Richtung sich den Lebensprozessen zuwandten und versuchten, dieselben auf chemische Vorgänge zurückzuführen. Es war der Riesengeist eines Paracelsus, in dem zuerst jene grandiose Idee aufdämmerte. Doch war es ihm inmitten der Verwirrung naturwissenschaftlichen Denkens zu seiner Zeit ein Ding der Unmöglichkeit, die eigenen Anschauungen abzuklären und von mystischem Beiwerk zu befreien. Aber der richtige Kern, der in der Auffassung von Paracelsus steckte, ging nicht zugrunde. Schon bei den späteren Iatrochemikern konnten wir beobachten, wie der Gedanke der chemischen Natur der Lebenserscheinungen immer festere Wurzeln schlägt. So wurden durch Sylvius die wichtigen katalytischen Reaktionen, welche die verschiedenen Phasen der Verdauung repräsentieren, aus dem Bereich der Mystik herausgeschält und einer wissenschaftlichen Behandlungsweise zugänglich gemacht.

Die „katalytische“ Natur dieser wie der übrigen fermentativen Prozesse und der analogen Wirkungen chemischer Agenzien, wie Säuren, Edelmetalle usw., wurde jedoch erst im vergangenen Jahrhundert durch Berzelius erkannt. Im Jahre 1836 stellte er die

zu seiner Zeit bekannten Fälle zusammen, wo eine chemische Reaktion, gleichviel welcher Art, durch die Gegenwart einer fremden Substanz „hervorgerufen“ wird, ohne daß diese letztere nach Ablauf der Reaktion irgendwelche Veränderung zeigt. Die Stoffe, welche in dieser eigenartigen Weise wirksam sind, nannte Berzelius „Katalysatoren“, und die durch diese hervorgerufenen Reaktionen „Katalysen“. Der Begriff der Katalysatoren deckt sich mit einem anderen, den Mitscherlich kurz vorher aufgestellt hatte, um die Beeinflussung auszudrücken, welche die konzentrierte Schwefelsäure auf den Alkohol bei dem Prozeß der Aetherbildung ausübt. Er bezeichnete die Schwefelsäure als „Kontaksubstanz“, indem er damit zum Ausdruck bringen wollte, daß dieselbe nur durch ihre Gegenwart, durch die bloße Berührung mit dem Reaktionsgemisch wirksam sei.

Andere zu Berzelius' und Mitscherlichs Zeit bekannte Katalysen waren: die Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure in Gegenwart von Stickoxyden oder Platin; die Entzündung des Wasserstoffs bei Berührung mit Platin, auf welches Prinzip Döbereiner sein Feuerzeug gegründet hatte; die Oxydation des Alkohols zu Essigsäure durch das nämliche Agens; die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds unter dem Einfluß von Platin und anderen Edelmetallen, sowie die Verzuckerung der Stärke durch Säuren.

Die Alkoholoxydation, die Wasserstoffperoxydzersetzung und die Zuckerbildung aus Stärke werden geradeso wie durch die betreffenden anorganischen Katalysatoren auch durch gewisse Fermente beeinflusst. So wird Alkohol durch ein Oxydationsferment der Essigsäurebakterien oxydiert, das Wasserstoffperoxyd zerfällt unter dem Einfluß der in allen Organismen enthaltenen Wasserstoffperoxyd spaltenden Fermente — der Katalasen —, und die Stärke wird in den Pflanzen und außerhalb derselben durch ein saccharifizierendes Ferment, die sog. Diastase, verzuckert.

Die analoge Wirkung war also für Berzelius die Veranlassung, alle diese ganz verschiedenartigen Körper durch die eine gemeinsame Definition als Katalysatoren zusammenzuschließen, und er verstand also daunter Stoffe, die eine Reaktion hervorzurufen vermögen.

In die Definition des Katalysatorbegriffs hat Ostwald zu Anfang der neunziger Jahre des vorigen Jahrhunderts ein neues Moment von größter Tragweite gebracht, dem hauptsächlich die Entwicklung der Katalyse zur Wissenschaft zu verdanken ist. In der Fassung des Katalysebegriffs, wonach der Katalysator zugleich Erzeuger der Reaktion und Schöpfer der zu ihrem Verlauf notwendigen Energie wäre,

steckte ein von der modernen Zeit als unwissenschaftlich erkannter Gedanke, setzte doch derselbe in dem Katalysator einen Mechanismus voraus, der gleich dem *Perpetuum mobile*, ohne ein Äquivalent dafür zu empfangen, ins Unbegrenzte Arbeit zu leisten vermöchte. Nach Ostwald ist dagegen der Katalysator nicht ein Agens, welches imstande ist, eine an und für sich nicht verlaufende chemische Reaktion hervorzurufen, wie dies eben Berzelius annahm, der Katalysator vermag vielmehr nur einen selbstverlaufenden Vorgang zu beschleunigen. Dabei kann allerdings der unkatalysierte Prozeß so langsam verlaufen, daß er in beobachtbarer Zeit nicht wahrgenommen wird; und beim Hinzufügen des Katalysators wird daher in solchen Fällen der Eindruck vorgetäuscht, als ob der Zusatz die Reaktion erst veranlaßt habe.

Welche Bedeutung der Berücksichtigung der Geschwindigkeit in der Definition der Katalyse zukommt, würde schon allein der Umstand zeigen, daß durch den Vergleich der Geschwindigkeit der katalysierten und der nicht katalysierten Reaktion der Wissenschaft ein Mittel an die Hand gegeben ist, die Menge irgendeines Katalysators zu bestimmen; denn die Geschwindigkeit eines Reaktionsverlaufes wächst mit der Quantität des vorhandenen Katalysators und zwar meist angenähert proportional derselben. Die Ausführungen der nachfolgenden Kapitel der vorliegenden Abteilung und der folgenden Abteilung (Fermente) werden ausgiebige Gelegenheit geben, die Wichtigkeit dieser Proportionalität für die Bestimmung der verschiedensten Katalysatoren, Wasserstoff-, Hydroxyl-, Jodionen usw. wie auch der Fermente, darzutun. Es ist kein kleines Stück analytischer Chemie, das die katalytischen Methoden repräsentieren, und noch harzt eine reiche Fundgrube interessanter und entwicklungsfähiger Beobachtungen ihrer Ausbeutung von seiten der Analytiker. Noch bedeutungsvoller ist aber die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Katalysatorkonzentration in theoretischer Hinsicht; bildet doch diese Tatsache den wesentlichsten Stützpunkt für die Bestimmung und Begrenzung des Katalysebegriffs durch Ostwald. Insbesondere kommt eine Abgrenzung gegen die weitverbreiteten Auslösungserscheinungen in Frage, wo zwar die für den Ablauf der betreffenden Reaktion erforderliche Energie, die chemische Niveaudifferenz, vorhanden ist, wo aber eine die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufs auf Null herabsetzende Hemmung dem Ausgleich chemischer Spannkkräfte eine Schranke setzt, die erst unter dem Einfluß des auslösenden Agens dahinfällt. Die Beziehung dieser Auslösungen zur Katalyse ist von den Forschern der Vergangen-

heit und Gegenwart in verschiedener Weise aufgefaßt worden. Für Helmholtz bedeutete der Katalysator „nur den Anstoß zur Tätigkeit der chemischen Verwandtschaft“ —, den Anstoß, der die dem Ablauf chemischer Reaktionen entgegenstehende, kompensierende elektromotorische Gegenkraft auszuschalten vermochte, und wenn möglich noch schärfer tritt die Auffassung der Katalyse als einer Auslösung bei J. R. Mayer hervor, worauf im *allgemeinen Teile* der Katalyse, unter besonderer Berücksichtigung der für die analytische Chemie wichtigen Momente, bereits in ausführlicher Weise hingewiesen ist.

Auch in unseren Tagen wird durchaus nicht allgemein eine strikte Sonderung von Katalyse und Auslösung verlangt; selbst erste Autoritäten im Gebiet der physikalischen Chemie neigen, wie Wegscheider, eher zu einer Vereinigung der beiden Begriffe, und J. Traube¹⁾ hat in einer kürzlich erschienenen ausgezeichneten Abhandlung unter den Katalysebegriff nicht nur die Reaktionsbeschleuniger und -verzögerer, sondern auch jene Körper einbezogen, die eine gleichsam arretierte Reaktion durch einen Anstoß in Gang zu bringen, also auszulösen vermögen, und er hat solche Auslöser — die Eklysatoren — als eigene gleichberechtigte Gruppe neben die positiven und negativen Katalysatoren gereiht. Bredig ist demgegenüber aus dem schon angeführten Grund in entschiedenster Weise, so in seiner Polemik mit Raschig und in seinen in den „Ergebnissen der Physiologie“²⁾ veröffentlichten Elementen der chemischen Kinetik, für eine Sonderung von Katalyse und Auslösung eingetreten, die er geradezu in Gegensatz zueinander stellt. Er hat den Katalysator nicht mit dem eine Arretiervorrichtung lösenden Anstoß, sondern mit dem Schmiermittel einer schon in Gang befindlichen Maschine verglichen, das herabsetzend auf die Reibungswiderstände zu wirken vermag. Der die Reaktionsgeschwindigkeit darstellende Quotient:

$$V = \frac{\text{treibende Kraft}}{\text{chemischer Widerstand}}$$

wird durch die Herabsetzung des Nenners vergrößert.

Diese Gleichung bringt aber auch den inneren Zusammenhang von Katalyse und Auslösung zum Ausdruck; denn für beide Erscheinungen ist die Wirkung auf den chemischen Widerstand charakteristisch. Im Falle der Auslösung wird gleichsam ein unendlich großer Widerstand ausgeschaltet. Als Auslösung kann man dementsprechend jene

¹⁾ J. Traube, Archiv f. d. ges. Physiol. 153 (1913) 309.

²⁾ Bredig, Ergebn. d. Physiol. 1 (1902) 137; Zeitschr. f. angew. Chem. 19 (1906) 1985.

Grenzfälle der Katalyse bezeichnen, bei denen die Geschwindigkeit der Reaktion vor Zutritt des auslösenden Faktors $= 0$ ist.

Gegen die Behandlung der Auslösung als Grenzfall der Katalyse hat allerdings J. Traube in seiner vorhin erwähnten Abhandlung Stellung genommen und die große Zahl der Auslösungen ins Feld geführt. Demgegenüber ist jedoch geltend zu machen, daß für die formalistisch-mathematische Fassung eines Begriffs das quantitative Moment keine Rolle spielt. Die Repräsentanten eines Grenzfalles können zahlreich oder wenig zahlreich sein, ihre spezifische formale Eigenart erfährt dadurch keine Veränderung.

Auch der Begriff des negativen Katalysators folgt ohne weiteres aus der obigen Gleichung. Er umfaßt alle jene Vorgänge, bei denen der Zusatz eines Stoffes zum Reaktionsgemisch den chemischen Widerstand vermehrt mit dem der Auslösung entgegengesetzten Grenzfall, wo eine unendlich rasch bzw. widerstandslos verlaufende Reaktion durch die Gegenwart eines Fremdstoffes auf die Geschwindigkeit null herabgedrückt wird. Beispiele für diesen Grenzfall wurden Mediumveränderungen sein, die eine Aufhebung der elektrolytischen Dissoziation der Agenzien im Gefolge haben. Eine unendlich rasch verlaufende Ionenreaktion würde durch eine solche, z. B. durch Wassermangel bedingte Veränderung, die Voraussetzung für ihren Verlauf verlieren.

Wird bei den Auslösungen nach dem Vergleich von Helmholtz eine kompensierende elektromotorische Gegenkraft ausgeschaltet, so ist der nunmehr besprochene entgegengesetzte Grenzfall gleichbedeutend mit der Einschaltung einer solchen, gleichbedeutend mit der plötzlichen Arretierung einer in Gang befindlichen Maschine durch eine entsprechende Vorrichtung, gleichbedeutend endlich auch mit dem Abschluß eines Wasserlaufs durch eine Schleuse mittels des Druckes auf eine Feder. Beispiele, die dem letzterwähnten Typus angehören, finden sich jedoch, so zahlreich sie sein mögen, in der katalytischen Literatur nicht sonderlich berücksichtigt.

Einen desto breiteren Raum nimmt die negative Katalyse im engeren Sinne ein, zu deren Begriffsbestimmung in allerjüngster Zeit von verschiedener Seite Vorschläge geäußert worden sind, die der negativen Katalyse neuen Boden gewinnen. Bisher wurde die negative Katalyse als mehr oder weniger abhängig von der positiven betrachtet, da die Auffassung dahin ging, daß der Effekt eines negativen Katalysators darin bestehe, einen positiven Katalysator außer Tätigkeit zu setzen, sei es durch Zerstörung, durch Auflösung, durch intermediäre oder dauernde Bindung, durch Ausscheidung einer festen,

flüssigen oder gasförmigen Haut oder durch feinere Oberflächenveränderungen auf dem katalysierenden Material. Reaktionsverzögerungen, bei denen nicht der Katalysator, sondern einer der reagierenden Stoffe durch die Wirkung des negativen Katalysators teilweise ausgeschaltet wird — wie dies z. B. bei der Einwirkung von Säuren auf Metalle wie Zink und Blei beobachtet wird, wenn dieselben durch den Zusatz einer Substanz, die sich auf dem Metall abzuscheiden vermag, an der Lösung des letzteren verhindert werden —, treten gegenüber den verschiedenen Reaktionsverzögerungen durch Inaktivierung eines Katalysators in der Literatur völlig in den Hintergrund.

Auf diese Stiefkinder der Katalyse hat Abel¹⁾ in seinem, allerdings zum Teil zu den herrschenden Auffassungen in diesem Gebiete im Gegensatz stehenden²⁾, an der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Wien (21. bis 28. September 1913) gehaltenen Vortrag über den gegenwärtigen Stand der katalytischen Forschung die Aufmerksamkeit gelenkt, indem er als negative Katalysatoren eben jene Stoffe anspricht, welche die Konzentration³⁾, der geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionspartner (zu denen ja auch die Zwischenprodukte gehören) derart verändert, daß die Geschwindigkeitsbilanz mit einem Minus, also mit einer Verzögerung schließt⁴⁾. Auch Traube⁵⁾ ist in seiner schon erwähnten schönen Arbeit über Katalyse für die Selbständigkeit des Begriffs der negativen Katalyse und eine Erweiterung desselben eingetreten. Er stellt den positiven Katalysatoren — den Tachysatoren — die negativen Katalysatoren — die Bradyatoren — als vollkommen gleichwertige Gruppe gegenüber, da er den Einfluß beider auf die Reaktionsgeschwindigkeit in ingenieürer Weise mit der durch diese Stoffe bewirkten Änderung des Binnendruckes⁶⁾ des Mediums in Zusammenhang bringt. Wo es sich um

¹⁾ Abel, Chem.-Ztg. 37 (1913) 117

²⁾ Besonders einschneidend ist der Schluß von Abels Vortrag, wonach der Katalysator auf physikalischem Wege imstande sein konnte, das Reaktionsniveau zu ändern; denn diese Annahme läßt sich kaum vereinigen mit der Erkenntnis, daß das Reaktionsgefälle durch den Katalysator unbeeinflusst bleibt, daß also in der Formel auf S. 18 nur der Nenner, nicht aber der Zähler eine Veränderung erfährt. Es sei jedoch ausdrücklich betont, daß der Autorin Abels Vortrag nur durch das Referat in der Chemiker-Zeitung zugänglich war.

³⁾ Bei heterogenen Katalysen wohl die Oberfläche.

⁴⁾ Traube, Archiv f. d. ges. Physiol. 153 (1913) 309

⁵⁾ Nach freundlicher, brieflicher Mitteilung von Herrn Professor Traube darf das Massenwirkungsgesetz bei Änderungen des Binnendruckes gar nicht ohne oft ganz erhebliche Korrekturen angewandt werden⁶⁾.

die negativ katalytische Beeinflussung von Oxydationsprozessen handelt und wo sich dieselben entsprechend Traubes Beobachtungen in wäßriger Lösung in Gegenwart von Stoffen von geringem Haftdruck vollziehen, könnte vielleicht ein hemmender Mechanismus zugrunde liegen, im Prinzip vergleichbar jenem, den Schönbein für die Hemmung der Platinkatalyse durch Schwefelwasserstoff verantwortlich gemacht hat. Während aber die Platinkatalyse dadurch hintangehalten wird, daß eine auf dem Katalysator abgeschiedene inaktive Hülle denselben seinem Wirkungsfeld entzieht, würde, unabhängig von der Gegenwart eines positiven Katalysators, bei der Hemmung von Oxydationsprozessen infolge einer Erniedrigung der Oberflächenspannung des Mediums eine zwischen Aktor (Sauerstoff) und Akzeptor (oxydable Substanz) tretende Schicht den oxydationsfähigen Stoff vor dem Angriff durch den Sauerstoff mehr oder weniger bewahren. Dieser mechanische Schutz würde folgendermaßen entstehen: Wie Gibbs gezeigt hat und wie dies auf Grund ihres von Traube gefundenen niedrigen Haftdrucks verständlich erscheint, weisen alle jene Stoffe, welche die Oberflächenspannung ihrer Lösung herabzusetzen vermögen, die Eigentümlichkeit auf, sich in der Oberfläche anzusammeln. Selbst wenn es nicht zur Bildung einer eigentlichen Oberflächenhaut kommt, wozu so beschaffene Lösungen neigen, bedeutet doch jedes Substanzmolekül einen Widerstand für herantretende Sauerstoffmoleküle, und je beträchtlicher die Substanzkonzentrierung in der Oberfläche ist, desto spärlicher und enger werden die freien Räume, durch welche der Sauerstoff ungehindert passieren kann, und desto geringer sind auch infolge des Sauerstoffmangels die in der Lösung vor sich gehenden Oxydationen. Doch wie auch hier der Mechanismus der Bradyatorwirkung beschaffen sei, unter allen Umständen stellt die Aufdeckung eines Zusammenhangs zwischen katalytischer Wirkung und Binnendruck (Oberflächenspannung), die wir J. Traube verdanken, einen großen Fortschritt dar. Ueberhaupt wird die katalytische Forschung einen tüchtigen Schritt vorwärts gebracht durch jede Lösung eines Problems über die Beeinflussungen physikalischer und chemischer Art, welche sich zwischen Medium und gelöster Substanz, zwischen Gefäßwand und Lösung usw. abspielen, sowie durch die Erforschung der nicht minder wichtigen Abhängigkeit chemischer Reaktionsgeschwindigkeiten von optischen, thermischen, elektrischen oder Druckwirkungen und den konstitutiven Einflüssen, die von der Eigenart von Katalysator oder Substrat bestimmt werden. Dieser Fortschritt besteht meist nicht allein in der theoretischen Erkenntnis vom Wesen und der Wirkung der Katalyse, sondern auch in praktischer Hinsicht.

Um auf die Ausführungen Abels zurückzukommen, findet sich ferner in dem dem erwähnten Referat der Chemiker-Zeitung entnommenen Zitat der Hinweis auf Zwischenprodukte der Reaktion. Da es sich um eine negative Katalyse handelt, so hat auch hier Abel mit den bisherigen Vorstellungen gebrochen, welche in der Ablehnung der Zwischenreaktionshypothese für das ganze Gebiet der negativen Katalyse gipfeln. Ostwald hat seinen ablehnenden Standpunkt dadurch motiviert, daß eine Reaktion, welche über Zwischenprodukte langsamer verläuft als auf dem direkten Wege, auf diesem letzteren erfolgen müsse, während Abel, wie dies schon in dem angeführten Zitat zum Ausdruck kommt, die negative Katalyse in der Hauptsache der Zwischenreaktionskatalyse zuzählt. Bei dieser Stellungnahme Abels ist es nicht zu verwundern, daß er auch im Gebiet der positiven Katalysen der Theorie der Zwischenreaktionen mehr als eine dominierende Stellung einräumt, betrachtet er doch nur diese Theorie als wissenschaftlich einwandfreie Erklärung für das Zustandekommen einer Reaktionsbeschleunigung. Seine Auffassung drückt Abel folgendermaßen aus: „Homogene Katalyse kommt zustande durch zur unkatalysierten Reaktion parallel geschaltete, über den sog. Katalysator verlaufende Reaktionsfolge durch Zwischenreaktionen“.

Nun vermag ja zweifellos die Zwischenreaktionstheorie Vorzügliches zu leisten. Bei der katalytischen Beeinflussung der Wasserstoffperoxyd-Jodwasserstoffreaktion durch Molybdänsäure (Brode); bei der Jodionenkatalyse der Oxydation der phosphorigen Säure durch Kalumpersulfat (Federlin); bei der Jodionenkatalyse des Wasserstoffperoxyds (Bredig-Walton); bei der Jodionenkatalyse der Wasserstoffperoxyd-Thiosulfatreaktion (Abel) und der Kupferionenkatalyse des nämlichen Vorgangs (Abel) ist der exakte Beweis dafür erbracht, daß die Reaktionsbeschleunigung tatsächlich nach diesem Modus erfolgt, und für zahlreiche andere Reaktionen, wie Bleikammerprozeß, Ätherbildung und unter den in unserer Zeit hinzugekommenen Vorgängen die Natriumformiatkatalyse von monobromessigsäurem Natron (Senter), besitzt diese schon vor mehr als 100 Jahren aufgestellte Hypothese einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit.

Das nämliche ist der Fall bei den vielen Vorgängen, wo es nicht zu einer Rückbildung des Katalysators kommt, da die Reaktionsfolge nicht einem vollständig in sich geschlossenen Kreis entspricht, wo der Reaktionsbeschleuniger durch seine Tätigkeit selbst wieder zu dem zurückgeführt wird, was er vor seinem Eingreifen in den Ablauf des chemischen Prozesses war. Charakteristisch ist daher für solche

unvollkommene Katalysen (Skrabal) ein Aufbrauch des Reaktionsbeschleunigers als Folge seiner Wirkung, und damit geht ihm zugleich das Vermögen der echten Katalysatoren ab, schon in Spuren die Reaktionen größter Substanzmengen zu beschleunigen. Der Reaktionsbeschleuniger, hier Induktor genannt, wirkt dann nur entsprechend seiner Menge, und sein Einfluß erlischt in dem Maß, als er durch seine Tätigkeit aufgezehrt wird. Dabei ist aber das Prinzip der Wirkung in beiden Fällen das gleiche. Handelt es sich z. B. um einen Oxydationsprozeß, so wird derselbe durch den vollkommenen (permanenten) wie durch den unvollkommenen (ephemeren) Katalysator in der Weise beeinflusst, daß der Katalysator zunächst mit dem freien oder peroxydisch gebundenen Sauerstoff unter Bildung eines Peroxyds von starken, oxydativen Fähigkeiten reagiert. Nun erst dokumentiert sich der Unterschied zwischen den beiden Reaktionsbeschleunigern

Der Katalysator gibt seinen Sauerstoff an die oxydable Substanz ab und kehrt im Verlauf dieser Sauerstoffübertragung wieder in seinen ursprünglichen Zustand zurück. Der Induktor dagegen erfährt bei der von ihm in genau derselben Weise durchgeführten Oxydation des zur Sauerstoffaufnahme befähigten Körpers eine irreversible Veränderung, und der veränderte Anteil verläßt damit das katalytische Wirkungsfeld. Eine chemische Reaktion, die Oxydation des Katalysators oder Induktors, zieht daher als Folgevorgang einen gleichartigen Prozeß, die Oxydation oxydabler Materie, nach sich, eine Tatsache, welche vor mehr denn einem halben Jahrhundert Liebig veranlaßt hat, seinen bekannten, aufs heftigste befehlenden Satz aufzustellen, daß ein Stoff die mit ihm in Berührung befindlichen Substanzen veranlaßt „dieselbe Veränderung zu erleiden, die er selbst erfährt“. So sagt er über die Oxydation der schwefeligen Säure in Gegenwart von Manganoxydul: „Die schweflige Säure bewirkt, während sie selbst in Schwefelsäure übergeht, daß der daneben befindliche Körper sich ebenfalls oxydiert, und dies geschieht, indem sie den Sauerstoff in ozonisierten Sauerstoff verwandelt.“

Die nämliche tiefgründige Auffassung findet sich bei Schönbein, welcher schärfer noch, als dies Liebig tat, und in besserem Einklang mit der heutigen Klassifikation die echte Katalysatorwirkung von der Induktorwirkung schied, und jüngst hat Abel, wie früher schon Skrabal, auf jene Idee der alten Forscher zurückgegriffen, indem er zum Schluß gelangt: „Nicht Stoffe, nur Reaktionen katalysieren¹⁾.“

¹⁾ In diesem Satz glaubt Abel auch eine Erklärung dafür zu finden, daß sich mehrere Katalysatoren „nicht stets additiv verhalten“, da die katalysierenden „Reaktionsmengen“ ineinandergreifen würden. Ein solches Ineinandergreifen

Soviel die Hypothese der Zwischenreaktionen aber auch zu leisten vermag, so sicher sie durch Theorie und Tatsachen häufig gestützt wird, so dürfte sie nichtsdestoweniger allein nicht genügen, der ganzen Mannigfaltigkeit des katalytischen Erscheinungskomplexes gerecht zu werden. Mag sich auch nicht jede Hypothese, die menschliche Intelligenz zur Erklärung dieser rätselhaften Phänomene herangezogen hat, als entwicklungsfähig erweisen, so wird es anderseits noch weniger möglich sein, in manchen Fällen der Annahme einer gesteigerten Reaktionsfähigkeit in Gegenwart des Katalysators zu entraten, die entweder durch Kondensation und die dadurch bewirkte Vermehrung der Zahl der molekularen Zusammenstöße oder aber durch den der molekularen Aggregation entgegengesetzten Vorgang der molekularen Dissoziation in die reaktionsfähigen Atome oder Ionen oder endlich durch Umlagerung in einen aktiveren Körper zustande kommt. Unter Umständen können sogar, wie bei den im *allgemeinen Teil* (S. 115, 116) besprochenen, von Stieglitz durch eine ingeniöse Theorie gedeuteten Reaktionen mehrere Hypothesen zugleich für die Erklärung eines katalytischen Mechanismus herangezogen werden.

Noch weniger vermag im Gebiet der Reaktionsverzögerungen, wenn man die Berechtigung dieser Erklärung hier im Gegensatz zu Ostwalds Auffassung anerkennen wollte, die Zwischenreaktionskatalyse der Fülle heterogener Tatsachen zu entsprechen, wie dies schon allein die Arbeiten Traubes über die Beziehung von Oberflächenspannung und negativer Katalyse erkennen lassen. Die Geschichte der Katalyse gibt auch hier Einblick in den Wettstreit fein durchdachter Theorien, gibt Einblick in eine Fülle geistreicher Erklärungen katalytischer Mechanismen. Bald trägt die eine, bald die andere Theorie den Sieg davon, je nach der Eigenart der betreffenden Katalyse. Die Erklärung muß sich dem speziellen Fall anpassen. Auch eine so weit umfassende Theorie wie die Zwischenreaktionshypothese besitzt also ihre Grenze, wie dies schon Ostwald in seinem berühmten Vortrag über Katalyse an der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte 1901 so einleuchtend dargelegt hat, und wie dies Verfasserin im *allgemeinen Teil* der Katalyse an den dort besprochenen zahlreichen Beispielen zeigen konnte. Von einer nochmaligen Betonung dieser

mußte wohl die Regel bilden, da bei den zahlreichen, im *Allg. Teil* (S. 537 bis 557) erwähnten Fällen, bei denen zwei positive oder zwei negative oder je ein positiver und ein negativer Katalysator ihre Wirkung miteinander kombinieren, der Effekt nur relativ selten additiv ist. Meist wirkt die Mischung stärker oder schwächer als die Komponenten.

theoretisch wichtigen Punkte konnte daher in dieser und den nachfolgenden Erörterungen abgesehen werden, dies um so eher, als der vorliegende Doppelband mit Rücksicht auf das bestimmte Interessengebiet, dem die Sammlung: „*Die chemische Analyse*“ dient, verfaßt worden ist.

Wie schon im Vorwort bemerkt wurde, kommt dem *speziellen Teil* die Aufgabe zu, die Mittel und Wege zu zeigen, welche die analytische Chemie angewendet hat, um die Katalyse ihren Zwecken dienstbar zu machen. Der „*spezielle Teil*“ wurde, wie bereits angedeutet, aus Gründen der Zweckmäßigkeit in zwei Abteilungen getrennt. In der vorliegenden Abteilung werden die anorganischen Katalysatoren in bezug auf ihre Rolle in der analytischen Chemie behandelt.

Die Ueberschriften der einzelnen Kapitel lassen erkennen, in welcher Weise das Material angeordnet worden ist. Die Katalyse durch Wasser und die mit demselben in engem Zusammenhang stehenden typischsten Ionenkatalysen, des Hydroxylions, des Wasserstoffions und des Jodions, sind in Sonderkapiteln vorangestellt, ohne daß damit eine Abtrennung der Ionenkatalyse überhaupt bezweckt worden ist. Es ist von einer solchen Abtrennung im Gegenteil Abstand genommen worden, mit Rücksicht darauf, daß es nicht angezeigt schien, die nicht ganz einwandfrei erwiesenen Ionenkatalysen der Schwermetallsalze z. B. aus ihrem natürlichen Zusammenhang herauszulösen. Einer späteren Systematik mag eine derartige Abtrennung eher vorbehalten sein. Den durch freie Ionen dominierten Katalysen folgen zunächst die Katalysen durch Neutralsalze, wo nicht immer und nicht als alleinige Ursache freie Ionen im Spiele sind. In weiterem Abstand reihen sich an: Die Schwermetallkatalysen, die Veränderungen der Reaktionsgeschwindigkeit durch Licht, durch Gase und Dämpfe, und in einem Schlußkapitel die nicht geringe Zahl der Geschwindigkeitsbeeinflussungen, bei denen entweder ihre Zugehörigkeit zur Katalyse selbst unsicher ist oder wo die Verhältnisse so liegen, daß eine Einordnung in eines der vorhergehenden Kapitel nicht gerechtfertigt erscheint.

In den eben angeführten Kapiteln wurde eine Einteilung der einschlägigen Materie nach positiven und negativen Katalysen vorgenommen und die analytisch bemerkenswerten Beispiele innerhalb dieser Hauptabteilungen, den Untertiteln der verschiedenen Kapitel entsprechend, nach Möglichkeit systematisch zusammengestellt.

I. Katalyse durch Wasser.

Bei den folgenden Kapiteln des vorliegenden *speziellen Teils*, der Katalyse durch Hydroxylionen, Wasserstoffionen, Jodionen, Neutralsalze, ist in allen Fällen das Wasser die Grundbedingung für das Zustandekommen der Katalysen, gleichviel ob es sich um die spezifische Wirkung einzelner Ionen oder um Einflüsse handelt, die von den Molekülen gelöster Verbindungen als Ganzem oder von deren beiden Komponenten ausgehen. Erst durch dieses Agens werden aktive Ionen aus unwirksamen Ionenverbindungen abgespalten oder Stoffe durch den Lösungsvorgang in eine reaktionsfähige Form gebracht. Mittelbar kann daher das Wasser bei den dort angeführten Beispielen als Katalysator betrachtet werden, und es ist schon im „*allgemeinen Teil*“ (S. 350) darauf hingewiesen worden, welche fundamentale Bedeutung diesem Punkt in der analytischen Chemie zukommt.

Von einer analytischen Chemie im modernen Sinne würde man auch nicht im entferntesten sprechen können ohne die Eigentümlichkeit des Wassers: Reaktionen zu ermöglichen, welche ohne dessen Gegenwart in beobachtbarer Zeit nicht vor sich gehen; eine Eigentümlichkeit, die meist auf der Ionenbildungsfähigkeit des Wassers beruht, — basieren doch die wichtigsten analytischen Operationen auf Ionenreaktionen.

Außer der ionisierenden und lösenden Wirkung können aber auch andere Eigentümlichkeiten das Wasser zu katalytischen Wirkungen befähigen, so z. B. das durch seine eigene Ionenspaltung bedingte Vermögen der Hydrolysierung schwach dissoziierter Körper.

Sehr oft ist es nicht möglich, den Einfluß des Wassers auf eine dieser Fähigkeiten zurückzuführen, wie dies bei einem Teil der im folgenden aufgezählten, für die analytische Chemie in Betracht kommenden Beispiele der Fall ist ¹⁾.

A. Positive Katalysen.

Wie Hughes ²⁾ im Anschluß an ältere Beobachtungen konstatiert hat, ist trockenes Chlorwasserstoffgas ohne Wirkung auf trockenes Lackmuspapier und vermag in Aether gelöstes Silbernitrat überhaupt nicht

¹⁾ Siehe weiteres über die Katalysen durch Wasser im *Allg. Teil*, S. 347 ff.

²⁾ Hughes, loc. cit. im *Allg. Teil*, S. 76, 348; siehe auch Phil. Mag. [5] 34 (1892) 119, 35 (1893) 581; Zeitschr. f. physik. Chem., Ref. 12 (1893) 396.

und geschmolzenes Silbernitrat nur sehr wenig anzugreifen. Erst durch die Gegenwart von Wasser werden die Ionen gebildet, welche den Farbstoff röten und mit den Ionen des Silbernitrats Chlorsilber bilden.

Derselbe Forscher wies darauf hin, daß beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch eine alkoholische Sublimatlösung während der ersten Viertelstunde keine Fällung entsteht. Später kann die Bildung eines gräulichen Niederschlags beobachtet werden. Auch Silber wird von wasserfreiem Schwefelwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig angegriffen. Eine Spur Wasser genügt dagegen zur momentanen Bildung des Sulfides¹⁾ (Heparreaktion). Ferner zeigte Hughes, daß die Schwärzung des Chlorsilbers durch Licht an das Vorhandensein von Feuchtigkeit gebunden ist, daß die Färbung eines mit Jodkalium getränkten Fließpapiers im Exsikkator nicht vor sich geht und daß sich trockenes Ammoniak mit trockenem Chlorwasserstoff nicht verbindet. Die Unfähigkeit der beiden letztgenannten Gase, in wasserfreiem Zustand eine Verbindung miteinander einzugehen, hat auch Brereton Baker²⁾ festgestellt, ebenso wie das korrespondierende Verhalten der entgegengesetzten Reaktion, nämlich der Spaltung des Chlorammoniums in Ammoniak und Salzsäure. Er fand, daß diese Zersetzung nicht vor sich geht, wenn man Chlorammonium über trockenem Kalk sublimiert. Des weiteren hat Baker darauf aufmerksam gemacht, daß sich trockenes Schwefeltrioxyd nicht mit trockenem Kalk oder Kupferoxyd verbinden läßt und daß sich ohne die Gegenwart von Wasser das Chlorknallgas binnen 2 Tagen nur unvollständig in Chlorwasserstoff umwandelt. Nicht unwichtig ist ferner die Beobachtung von Endemann³⁾, daß sich Blei in verdünntem Ammoniak leichter löst als in konzentriertem, eine Beobachtung, welche dieser Autor bei Versuchen gemacht hat, die er unternahm, um Analysendifferenzen bei der Bestimmung des Bleis in einer organischen Säure aufzuklären.

Nach Weger⁴⁾ sollen ferner Blei- und Bleimanganfirsnisse an feuchter Luft schneller trocknen als bei Ausschluß von Feuchtigkeit, während sich die Manganfirsnisse umgekehrt verhalten⁵⁾. Doch stim-

¹⁾ Treadwell, Qualitative Analyse, 6. Aufl. 1908, S. 297

²⁾ Brereton Baker, loc. cit. im *Allg. Teil*, S. 348; siehe auch Proc. Royal Soc. London 45 (1888) 1; Journ. Chem. Soc. London 65 (1894) 611; Zeitschrift f. physik. Chem., Ref 15 (1894) 519

³⁾ Endemann, Amer. Chem. Journ. 19 (1897) 890

⁴⁾ Weger, Chem. Revue d. Fett- u. Harzind 5 (1898) 2

⁵⁾ Außerdem gibt Weger an, daß im allgemeinen die sikkativarmen Firsnisse an feuchter Luft höhere Zahlen erlangen als die an Sikkativ reichen.

men Lipperts¹⁾ Beobachtungen nicht mit diesen Angaben überein. Wie dieser Forscher zeigte, hängt der Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Trockengeschwindigkeit bei Manganoxyd-, Borat- und Resinatfirnissen vom Manganengehalt ab. An trockener Luft ist dieselbe um so größer, je manganreicher der Firnis ist, während an feuchter Luft gerade umgekehrt die manganarmen Firnisse rascher trocknen. Bleifirnisse werden dagegen nach Lippert durch die Luftfeuchtigkeit kaum in ihrer Trockengeschwindigkeit beeinflußt, und der Bleigehalt spielt keine Rolle.

B. Negative Katalysen.

Schon im Kapitel: „Die negative Katalyse“ des „*allgemeinen Teils*“ ist unter anderen Beispielen die analytisch zu berücksichtigende Hemmung erwähnt worden, welche viel Wasserdampf auf die Oxydation des Phosphors²⁾ ausübt sowie die Verzögerung der Oxydation des Phosphorwasserstoffs durch das nämliche Agens³⁾.

Weiter kommt die Gegenwart von Wasser⁴⁾ in Betracht bei der von Halphen⁵⁾ angegebenen Nachweismethode von Harzölen in Mineralölen; denn die für Harzöle charakteristische Blauviolett-färbung bei Zusatz einer Lösung von Brom und Phenol bleibt aus, wenn Wasser zugegen ist. Vielleicht handelt es sich bei dieser Farbenreaktion um eine Ueberträgerwirkung, und der hemmende Einfluß des Wassers würde ähnlich wie bei dem im *allgemeinen Teil* (S. 448) erwähnten Fall durch eine Zersetzung des Ueberträgers zu deuten sein.

Ein hemmender Einfluß des Wassers macht sich ferner bei der Zersetzung der konzentrierten Schwefelsäure durch Quecksilber geltend, indem nach Baskerville und Miller⁶⁾ die 99,5%ige Schwefelsäure unter Schwefligsäurebildung zersetzt wird, die 95%ige dagegen nicht.

Bestimmung von Wasser in konzentrierter Schwefelsäure. In gleicher Weise erfährt auch die Zersetzung der Oxalsäure mittels konzentrierter Schwefelsäure durch Wasser eine Verzögerung. Diese Reaktionsverzögerung ist eine so beträchtliche, daß sie die An-

¹⁾ Lippert, Ueber den Einfluß der Luftfeuchtigkeit auf die Sauerstoffabsorption der Öle, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 13 (1900) 133, 16 (1903) 365.

²⁾ *Allg. Teil*, S. 346, 357; Russell, *Journ. Chem. Soc. London* 83 (1903) 1263

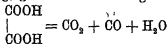
³⁾ *Allg. Teil*, S. 356, 438; v. der Stadt, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 12 (1898) 322.

⁴⁾ Alkohol verhält sich gleich.

⁵⁾ Halphen, *Journ. Pharm. Chim.* [6] 16 (1902) 478.

⁶⁾ Baskerville u. Miller, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 20 (1898) 545.

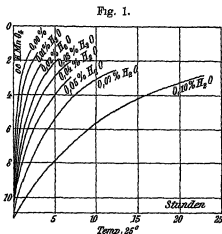
wesenheit geringster Wassermengen verrät, die sich weder analytisch, noch durch Leitfähigkeitsmessung mit Sicherheit nachweisen lassen. Bredig und Lichty¹⁾ haben daher den Grad der Verzögerung der Oxalsäurezersetzung benutzt, um den Wassergehalt von konzentrierter Schwefelsäure zu ermitteln. Da bei dem Zerfall der Oxalsäure in schwefelsaurer Lösung, gemäß der Gleichung:



das reaktionshemmende Wasser selbst gebildet wird, so machte sich bei diesem Vorgang die für die negativen Autokatalysen²⁾ charakteristische zunehmende Verlangsamung geltend. Diese durch die Natur der Reaktion selbst gegebene Störung kann jedoch dadurch stark herabgesetzt werden, daß die Oxalsäure bis auf $\frac{1}{40}$ molar mit konzentrierter Schwefelsäure verdünnt wird³⁾. Die zur Verwendung gelangende Oxalsäure muß selbstverständlich wasserfrei sein⁴⁾, auch muß das in einem langhalsigen Erlenmeyerkolben aus Jenaer Glas im Thermostaten befindliche Reaktionsgemisch sorgfältig vor der Luftfeuchtigkeit geschützt werden.

Als Vergleichsobjekt bedienten sich Bredig und Lichty einer von der *Badischen Anilin- und Sodafabrik* gelieferten, absolut reinen und so gut wie anhydridfreien 100%igen Schwefelsäure.

Die obenstehende Fig. 1 und die folgende Tabelle (S. 16) zeigen



¹⁾ Bredig u. Lichty, Zeitschr. f. Elektrochem. 12 (1906) 459; Zeitschr. f. angew. Chem. 19 (1906) 367, Lichty, Journ. physical Chem. 11 (1907) 225.

²⁾ Nach Kremen u. Neumann, Monatsch. f. Chem. 31 (1910) 1051, liegt eine negative Autokatalyse durch das Reaktionswasser auch bei der Bildung des Schwefelsäuredimethyläthers im Gegensatz zu der Monomethylesterbildung vor.

³⁾ Unter diesen Bedingungen verlief die Reaktion, von einem Wassergehalt von 0,6% an aufwärts, nach der Gleichung erster Ordnung.

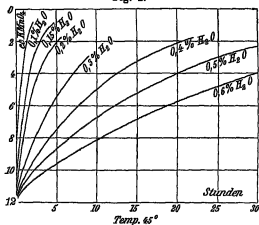
⁴⁾ Vor dem Entwässern durch Erhitzen auf 50–60° bis zur Gewichtskonstanz muß die Oxalsäure mehrmals aus heißer, 12%iger Salzsäure und hierauf zweimal aus heißem Wasser, unter fortwährendem Umrühren, umkristallisiert werden.

deutlich den Einfluß, den ein sukzessiver Zuwachs von nur 0,01 % Wasser auf den zeitlichen Verlauf der Reaktion ausübt.

Prozentualer Wasserszusatz	Zeitintervall in Minuten von der Zeit 0 bis zur Titration		Dauer der Umwandlung 8,18 → 5,90	k	Differenz pro 0,01 % Wasser
	8,18	5,90			
0,00	0	15	15	0,02136	—
0,01	5	28	23	0,01393	0,00748
0,02	16	50	34	0,00943	450
0,03	30	86	56	0,00572	371
0,04	50	117	67	0,00478	94 ¹⁾
0,05	64	159	95	0,00337	141
0,07	117	256	139	0,00230	54
0,10	278	558	285	0,00118	39

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Zeit, welche bei 25° erforderlich ist, um mittels Kaliumpermanganattitration²⁾ eine Ab-

Fig. 2.



nahme der Oxalsäurekonzentration vom ursprünglichen Wert 8,18 (ccm Kaliumpermanganat) bis zum Wert 5,90 (ccm Kaliumpermanganat) zu konstatieren, 285 Minuten beträgt, wenn 0,1 % Wasser zugegen sind, während die wasserfreie Schwefelsäure für die nämliche Umwandlung nur 15 Minuten gebraucht. Steigt der Wassergehalt noch mehr, so wird dementsprechend die

Reaktion so stark verlangsamt, daß ein Herausgehen mit der Temperatur notwendig wird, um wiederum zu bequem meßbaren Umwand-

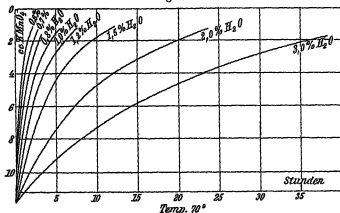
¹⁾ Nach Lichty, Journ. physical Chem. 11 (1907) 250, wahrscheinlich ein Versuchsfehler.

²⁾ Ueber die Konzentration der verwendeten Permanganatlösung sagt Lichty auf S. 248 der im Journ. physical Chem. erschienen Arbeiten (loc. cit.): „The potassium permanganate solution used in all of the following measurements was 0,004751 molar, approximately one-fortieth normal.“ Bredig u. Lichty, loc. cit. S. 461, erwähnen eine $\frac{1}{100}$ -molare Permanganatlösung

lungszeiten zu gelangen. Für einen Wassergehalt von 0,1—0,6% ist eine Temperatur von 45° am geeignetsten.

In der vorstehenden Fig. 2 (S. 16) ist der Einfluß des Wassers für das Intervall von 0,1—0,6% Wasser zum Ausdruck gebracht. Für das Sinken des Titors von 8 ccm auf 4 ccm Kaliumpermanganat sind bei Gegenwart von 0,1% Wasser 40 Minuten erforderlich, bei 0,6% Wasser dagegen mehr als 20 Stunden. Soll man daher die Reaktion bei noch höherem Wassergehalt untersuchen, so ist eine erneute Steigerung der Temperatur notwendig, und zwar wurde für einen Wassergehalt von 0,6%—3,0% die Temperatur von 70° gewählt, bei welcher die in Fig. 3 graphisch zum Ausdruck gebrachten Resultate erhalten

Fig. 3.



wurden. Die Geschwindigkeitskonstante sinkt auf den 19. Teil, wenn der Wassergehalt von 0,6 auf 3,0% steigt. Bei weiterer Verdünnung der Schwefelsäure mußte daher die Temperatur bis auf 98° gesteigert werden. Bei 50%iger Schwefelsäure waren bei dieser Temperatur 104 Stunden notwendig, um 15,82% der vorhandenen Oxalsäure zu zersetzen

Die angegebene Methode zur Ermittlung des Wassergehaltes der konzentrierten Schwefelsäure kommt jedoch praktisch nur für ganz geringe Wassermengen in Betracht. Hier ist dem katalytischen Verfahren durch seine große Empfindlichkeit der Vorrang vor der gewöhnlichen analytischen und der Leitfähigkeitsmethode gesichert, während andererseits die letztere in bezug auf ihre rasche Ausführbarkeit überlegen ist.

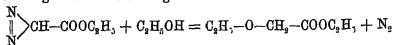
Die auf ihren Wassergehalt zu prüfende Schwefelsäure darf keine

Sulfate enthalten, da auch die letzteren reaktionsverzögernd wirken. Immerhin beträgt der Einfluß der Sulfate nur den 10 Teil von demjenigen eines gleichen Gewichtes Wasser.

Kurz zusammengefaßt ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Oxalsäurezersetzung dem Quadrat der Wassermenge ungefähr umgekehrt proportional, wenn 0,15—3,0 % Wasser in der Schwefelsäure enthalten sind. Hinsichtlich der komplizierten Gleichung, aus welcher dies hervorgeht und die an Stelle der Gleichung monomolekularer Reaktionen zwischen 0,05 und 20 % Wasser von Bredig und Lichty aufgestellt worden ist, muß auf die Originalabhandlung von Lichty verwiesen werden, in der auch andere Einzelheiten, wie die verschiedenen möglichen Annahmen über das Zwischenprodukt der Oxalsäurezersetzung (dessen Bildung durch Wasser verzögert wird), ihren Platz gefunden haben.

Bestimmung von Wasser im Aethylalkohol. Auch hier ist es wiederum Bredig, der uns durch das Studium einer außerordentlich wichtigen Reaktionsverzögerung durch Wasser ein Mittel kennen gelehrt hat, um Spuren von Wasser im Alkohol katalytisch zu bestimmen. Die Reaktion, um welche es sich handelt, ist die Zersetzung des Diazoessigesters in alkoholischer Lösung unter dem katalytischen Einfluß von Pikrinsäure. Dieselbe Verbindung also, welche Bredig und Fraenkel¹⁾ zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration wäßriger Lösungen so wichtige Dienste geleistet hat, ist von den nämlichen Autoren²⁾ auch hier in Anwendung gebracht worden.

Die fortschreitende Umsetzung des Diazoessigesters mit dem Alkohol gemäß der Gleichung:



kann durch die Stickstoffentwicklung bequem verfolgt werden, und zwar bedienen sich Bredig und Fraenkel desselben Apparates, den Walton³⁾ zur Messung der Wasserstoffperoxydzersehung unter dem Einfluß von Jodionen benutzt hat. Die Reaktionsgeschwindigkeit zeigte nun erhebliche Differenzen, wenn verschiedene absolute Alkohol-

¹⁾ Bredig u. Fraenkel, Zeitschr. f. Elektrochem 11 (1905) 525.

²⁾ Dieselben, Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 1756; Fraenkel, Dissert., Heidelberg 1906; Zeitschr. f. physik. Chem. 60 (1907) 202

³⁾ Walton, Zeitschr. f. physik. Chem. 47 (1904) 185; siehe das Kapitel Katalyse durch Jodionen, S. 262.

präparate zur Verwendung kamen. Ein nach der Winklerschen Methode völlig entwässerter Alkohol, der während 2 Monaten über gebranntem Kalk gestanden hatte, besitzt eine um 22% höhere Geschwindigkeitskonstante als ein absoluter Alkohol, der noch 0,18 Gewichtsprocente Wasser enthält. Unter Verwendung von 0,00909-molarer Pikrinsäure als Katalysator haben Bredig und Fraenkel die in folgenden Tabellen niedergelegten Werte für die Geschwindigkeitskonstante erhalten.

Absoluter Alkohol mit Kalzium getrocknet			Absoluter Alkohol + 0,18% H ₂ O		
t	a - x ccm	k	t	a - x ccm	k
0	32,35	—	0	38,10	—
3	27,65	0,0524	3	29,85	0,0401
6	23,75	0,0515	6	26,10	0,0396
12	17,45	0,0515	12	20,65	0,0393
22	10,65	0,0505	22	14,10	0,0388
42	4,04	0,0495	42	6,50	0,0388

t bedeutet die Reaktionsdauer, a - x die im Moment der Messung bestehende Diazoessigesterkonzentration (in Kubikzentimeter Stickstoff aus 22 ccm Reaktionsgemisch ausgedrückt) und k die Geschwindigkeitskonstante¹⁾ bei der Versuchstemperatur von 25°

Zu noch höheren Werten für die nach der monomolekularen Formel²⁾:

$$k = \frac{1}{0,4343 \cdot t} \log \frac{a}{a - x}$$

zu berechnende Geschwindigkeitskonstante ist vor kurzem Millar³⁾ unter Bredigs⁴⁾ Leitung für den durch mehrmalige Destillation über Kalzium völlig entwässerten Alkohol gelangt⁵⁾. Auch hat der nämliche Forscher die Abnahme der Konstante mit steigendem Wasser-

¹⁾ Nach der Gleichung für monomolekulare Reaktionen berechnet

²⁾ Wenigstens zwischen der Wasserkonzentration 0—1° ist die Diazoessigesterspaltung streng monomolekular.

³⁾ Millar, Zetschr. f. physik. Chem. 85 (1918) 133; siehe auch Derselbe, Antikatalytische Wirkung des Wassers bei der Diazoessigesterzersetzung in alkohohischen Lösungen. Heidelberg 1910.

⁴⁾ Siehe auch Bredig selbst: Zetschr. f. Elektrochem. 18 (1912) 595.

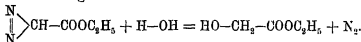
⁵⁾ Während beim Methylalkohol eine fünfmalige Wiederholung der Operation bis zur vollendeten Entwässerung erforderlich ist, hat die Konstante beim Äthylalkohol schon nach dreimaliger Destillation über Kalzium ihren maximalen Wert erreicht.

gehalt durch ein umfangreiches Versuchsmaterial zahlenmäßig festgelegt. Die folgende Tabelle, bei der, wie bei der vorigen Versuchsserie von Bredig und Fraenkel, die katalytische Wirkung einer 0,00909 molaren Pikrinsäure auf den Diazoessigester benutzt wird, orientiert sowohl über das Verhalten des absolut wasserfreien Äthylalkohols bei der Wasserstoffionenkatalyse des Diazoessigesters wie über den Wassereinfluß selbst:

Konzentration des Wassers in g-Mol. pro Liter	k	Konzentration des Wassers in g-Mol. pro Liter	k
0,00	0,0570	0,64	0,0175
0,02	0,0584	1,28	0,0115
0,04	0,0467	2,56	0,00645
0,08	0,0424	5,12	0,00485
0,16	0,0384	10,24	0,00491
0,32	0,0256	15,36	0,00700

k bedeutet die auf Beginn der Reaktion reduzierte Geschwindigkeitskonstante.

Die Tabelle läßt erkennen, daß der Zusatz von nur 0,02 Mol Wasser pro Liter eine Herabsetzung der Geschwindigkeitskonstante um ca 8% im Gefolge hat. Mit steigendem Wassergehalt wird jedoch der geschwindigkeitsvermindernde Einfluß des Zusatzes immer geringer, verschwindet vorübergehend ganz und schlägt bei Wassergehalten, die zwischen 5,12 und 10,24 gelegen sind, in eine beschleunigende Wirkung um. Es handelt sich jedoch nur bei Wassergehalten, die 0,6 Mol. nicht übersteigen, um eine rein antikatalytische Wirkung des Wassers. Ist mehr Wasser vorhanden, so macht sich außerdem die der vorhin angegebenen Reaktion des Diazoessigesters mit Alkohol analoge Nebenreaktion mit Wasser unter Bildung von Glykolsäureester geltend:



Von Millar ist ferner der Einfluß einer Aenderung der Katalysatorkonzentration und einer Variation des einwirkenden Alkohols auf die erwähnte Reaktion studiert worden. Die folgenden Tabellen geben die Resultate seiner in dieser Richtung angestellten Versuche mit Äthylalkohol und Methylalkohol wieder.

Ein Vergleich der Äthylalkoholversuche mit den Methylalkoholversuchen zeigt, daß die viel raschere Umsetzung des Diazoessigesters

Konzentration des Katalysators (Pikinsäure) in g-Mol. pro Liter	Aethylalkoholversuche		Methylalkoholversuche	
	Konzentration des Wassers in g-Mol. pro Liter	k auf Beginn reduziert	Konzentration des Wassers in g-Mol. pro Liter	k
0,00909	0,00	0,0570	0,00	0,368
"	0,02	0,0584	—	—
"	0,04	0,0467	0,16	0,283
"	0,08	0,0424	0,32	0,232
"	0,16	0,0334	0,64	0,187
"	0,32	0,0256	1,28	0,118
"	0,64	0,0175	1,91	0,089
0,00455	0,00	0,0843	0,00	0,216
"	0,04	0,0275	—	—
"	0,08	0,0252	0,16	0,168
"	0,16	0,0212	0,32	0,134
"	0,32	0,0139	0,64	0,100
"	0,64	0,0094	1,28	0,0647
0,00227	0,00	0,0205	0,00	0,123
"	0,04	0,0168	0,16	0,0916
"	0,08	0,0152	0,32	0,0714
"	0,16	0,0115	0,64	0,0539
0,00114	0,00	0,0110	1,28	0,0394
"	0,08	0,0077	—	—

mit Methylalkohol durch Wasserzusatz nur halb so stark verzögert wird wie die entsprechende Reaktion mit Aethylalkohol, und es scheint der Wassereinfluß mit der Vermehrung der Zahl der Kohlenstoffatome noch zu steigen. Wengstens verhielt sich die sehr langsam verlaufende Reaktion mit Isobutylalkohol in diesem Sinn. Beim Methylalkohol zeigte z. B. die Reaktionsgeschwindigkeit bei Zusatz von 0,32 Mol. zum wasserfreien Alkohol eine Herabsetzung von 0,368 auf 0,232; beim Aethylalkohol bewirkte der nämliche Zusatz eine Verminderung von 0,0570 auf 0,0256 und beim Isobutylalkohol von 0,0097 auf 0,0027. Der Wassereinfluß steht demnach hier, wie in ähnlicher Weise nach H. Goldschmidt und Ubdy bei der Esterifizierung mit organischen Säuren, bei den 3 Alkoholen (mit Methylalkohol begonnen) im Verhältnis von 37 : 55 : 72 %.

Von Braune¹⁾ sind dann diese Versuche durch Ausdehnung auf den Diazoessigsäuremethylester und vor allem durch Variation der Art der Katalysatorsäure erweitert worden.

Die Zersetzungsgeschwindigkeit des Methylesters erwies sich zwar geringer als diejenige des Äthylesters: doch gelten hier wie dort die nämlichen Gesetzmäßigkeiten. Ferner zeigte sich der Wassereinfluß bei allen untersuchten Säuren (Trichloressigsäure, Trimtrobenzoesäure, Sulfosalizylsäure, Trichlorbuttersäure, Pikrinsäure, Trichloressigsäure) von derselben Größenordnung, wenn die Aenderung des elektrolytischen Dissoziationsgrades berücksichtigt wird. Es besteht dann auch kein Widerspruch mit den sehr bemerkenswerten Befunden von Kailan²⁾, wonach bei der Esterifizierung der Wassereinfluß häufig mit der Natur der katalysierenden Säure schwankt³⁾, und damit würden auch keine Gründe gegen die Richtigkeit der schönen Theorie von H. Goldschmidt⁴⁾ über den Mechanismus der Wasserstoffionenkatalyse und den Einfluß des Wassers bei der Esterbildung und nach Millar und Braune in gleicher Weise auch bei der Diazoessigesterspaltung bestehen⁵⁾. Nach dieser Theorie wurde die Konzentration des die Re-

¹⁾ Braune, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 85 (1913) 170; siehe auch Derselbe, Einfluß des Wassers auf Diazoessigesterkatalyse usw. *Dissert.*, Heidelberg 1911.

²⁾ Kailan, *Monatsh. f. Chem.* 27 (1906) 997, 28 (1907) 115, 559, 673, 705, 965, 1069, 1137, 1163, 1187, 29 (1908) 799, 30 (1909) 1; *Sitzungsber. d. k. k. Akad. d. Wiss. in Wien, Abt. II b* 115 (1906) 342, 116 (1907) 112, 1044, 117 (1908) 513, 1110, *Ann. Chem.* 351 (1907) 186; *Zeitschr. f. Elektrochem.* 15 (1909) 106, siehe ferner die Polemik mit Goldschmidt. *Zeitschr. f. Elektrochem.* 15 (1909) 7, 741

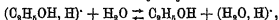
³⁾ Bei der Veresterung von zweibasischen Säuren (Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Äpfelsäure, Weinsäure, Glutarsäure) in Äthylalkohol fand dagegen Kailan, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 85 (1913) 706, daß der Wassereinfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit angenähert der gleiche ist. Im Vergleich zum Wassereinfluß bei der Veresterung einbasischer, aromatischer Säuren ist er bei den zweibasischen durchschnittlich etwas geringer. Auf die interessanten Beziehungen der Reaktionsgeschwindigkeit zur Konstitution der Säuren, die Kailan aufgedeckt hat, kann an dieser Stelle leider nicht eingegangen werden.

⁴⁾ Goldschmidt, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 15 (1909) 1, 17 (1911) 684, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 70 (1910) 627, 728, 81 (1913) 30.

⁵⁾ Da nach der Goldschmidtschen Theorie die Reaktionsbeschleunigung nur von der Bildung des aktiven Komplexions (C_2H_3OH, H^+) abhängt, so darf die Wasserwirkung, die an diesem Komplexion angreift, weder von der Natur der Säure noch von der Natur des Substrats beeinflußt werden, vorausgesetzt, daß es sich um eine ganz reine H^+ -Ionenkatalyse handelt, was allerdings bei der Diazoessigesterspaltung nach Braune, loc. cit. diese Seite, Fußnote 1, S. 190 und bei der Esterbildung nach Kailan nicht der Fall sein soll.

aktion vermittelnden Komplexions $(C_6H_5OH, H)^+$, welches in dem vorliegenden Fall gemäß folgender Gleichung¹⁾ mit dem Diazoessigester reagiert:

$(C_6H_5OH, H)^+ + N_2CH-COOC_2H_5 = N_2 + C_6H_5O \cdot CH_2 \cdot COOC_2H_5 + H^+$,
durch den Wasserzusatz vermindert, und zwar nach Goldschmidts ingemöser Annahme durch einen hydrolytischen Prozeß



wobei allerdings, wie Braune betont, die Frage aufzuwerfen ist, warum das Produkt der Hydrolyse, das Komplexion $(H_2O, H)^+$, nicht zu der nämlichen katalytischen Wirkung befähigt ist — eine Schwierigkeit, die Braune durch die Annahme Werners, daß die Ionen mit mehreren Molekülen des Lösungsmittels zusammentreten, zu beheben sucht.

Vor der Bredigschen Untersuchung war schon auf anderem Wege eine Bestimmungsmethode für geringe Wassermengen im Alkohol aufgefunden worden. Bei seiner ersten reaktionskinetischen Arbeit über die Veresterung organischer Säuren in alkoholischer Lösung unter dem katalytischen Einfluß starker Säuren war es nämlich Goldschmidt²⁾ aufgefallen, daß die Konstanten der monomolekularen Reaktion mit dem Fortschreiten der Reaktion fallen und daß diese Erscheinung durch das Auftreten von Wasser bei der Esterbildung bedingt wird³⁾. 10 Jahre später hat dann Goldschmidt⁴⁾ diesen verlangsamen den Einfluß des Wassers auf die Esterbildung weiter studiert und eine Methode zur Bestimmung geringer Wassermengen im Alkohol hierauf gegründet. Zur Prüfung des Alkohols eignet sich gut die Esterifizierung mit 0,1-normaler Phenyllessigsäure bei 25° in

¹⁾ Millar, Zeitschr. f. physik. Chemie 85 (1913) 156.

²⁾ Goldschmidt, Ber. d. chem. Ges. 28 (1895) 8218.

³⁾ Die verlangsamen de Wirkung des Wassers wechselt mit der Natur der zu veresternden Säure und des Katalysators. Je stärker der Einfluß des letzteren ist, desto größer ist der Abfall der Konstanten. Daß auch die Natur der zu veresternden Säure keineswegs ohne Bedeutung ist, zeigt der Umstand, daß der Abfall der Konstanten bei der Esterifizierung der Dichloressigsäure viel größer ist als bei den anderen von Goldschmidt geprüften Säuren.

⁴⁾ Goldschmidt u. Sunde, Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 711; Goldschmidt u. Udby, Zeitschr. f. physik. Chem. 60 (1907) 728; Goldschmidt, Atti del congresso internazionale di chimica applicata 6 (1906) 159, Zeitschr. f. Elektrochem. 12 (1906) 482, über die neuesten Arbeiten Goldschmidts siehe die letzten Publikationen Bredigs siehe auch S. 18 f.; siehe auch die ähnlichen Untersuchungen, welche Kistiakowski 15 Jahre früher im Ostwaldschen Laboratorium ausgeführt hat.

Gegenwart von $\frac{1}{10}$ -normaler alkoholischer Chlorwasserstofflösung. Die alkoholische Phenyllessigsäurelösung sowie die Chlorwasserstofflösung werden, ehe man sie zusammengibt, im Thermostaten vorgewärmt. Die Titration der herauspipettierten und in Wasser gegossenen Proben erfolgt mit $\frac{1}{10}$ -normaler Natronlauge und Phenolphthalein. Als Vergleichsobjekt diente der mit metallischem Kalzium entwässerte Alkohol, in dem die Geschwindigkeitskonstante zu 0,83, dem höchsten erreichbaren Wert, bestimmt wurde. Je mehr die Geschwindigkeitskonstante von diesem Standardwert abweicht, desto wasserhaltiger ist der Alkohol. Für eine Alkoholprobe, die durch Behandeln mit gebranntem Kalk getrocknet war, ergaben sich bei der Prüfung mit Phenyllessigsäure unter den angegebenen Bedingungen folgende Werte für die Geschwindigkeitskonstante k:

Phenyllessigsäure 0,1-n a = 10 c = 0,1		
t	a — x	k
0,2	8,20	0,481
0,4	6,70	0,485
0,7	5,10	0,418
1,0	3,90	0,409
1,8	1,90	0,401

t bedeutet die Zeit in Stunden, a die Anzahl Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ -normalen Alkalis, welche zur Neutralisation der ursprünglich vorhandenen Säuremenge erforderlich sind, a — x die Anzahl Kubikzentimeter Alkalilösung, die nach der Zeit t zur Neutralisation verbraucht werden, c die Konzentration des Katalysators

Aus diesen und anderen nur in der zweiten Dezimale voneinander differierenden Versuchsreihen Goldschmidts geht hervor, daß die Geschwindigkeitskonstante bei dem mit Kalk behandelten Alkoholpräparate viel kleiner ist als diejenige, die mit absolutem, über metallischem Kalzium getrocknetem Alkohol erhalten wird. wo k = 0,83 beträgt. Der zu niedrige Ausfall der Geschwindigkeitskonstanten entspricht einem Wassergehalt von 0,2—0,3 Volumprozent bei den mit gebranntem Kalk getrockneten Alkoholproben.

Unter Zugrundelegung der Annahme, daß die Additionsverbindung zwischen Salzsäure und Alkohol, welche er zur Erklärung der hemmenden Wirkung des Wassers herangezogen hat, als eigentlicher Reaktionsbeschleuniger fungiert, hat Goldschmidt für den Reaktionsverlauf folgende Formel abgeleitet:

$$Kct = (n + r + a) \log \frac{a}{a - x} - x.$$

n bedeutet die Konzentration des Wassers, a die Konzentration des Chlorwasserstoffs, a die Konzentration der zu esterifizierenden Säure und x die Konzentration des gebildeten Esters bzw. Wassers, r ist die hydrolytische Konstante des salzsauren Alkohols.

Die nach dieser Formel berechneten Werte stimmen gut mit den gefundenen überein, doch ist die Methode nicht leistungsfähiger als die pyknometrische.

Bestimmung von Wasser in Methylalkohol. In analoger Weise kann auch der Wassergehalt von Methylalkohol durch Bestimmung der Esterifikationskonstanten ermittelt werden, wie dies Gyr¹⁾ gezeigt hat.

Gyr stellt sich eine $\frac{1}{10}$ -normale Chlorwasserstoffsäure durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in den zu prüfenden Methylalkohol dar sowie eine ebenfalls $\frac{1}{10}$ -normale methylalkoholische Phenyl-essigsäurelösung. Nach dem getrennten Vorwärmen im Thermostaten werden je 10 ccm der Lösung in gleichfalls vorgewärmten, gut schließenden Flaschen miteinander vermischt und im Thermostaten bei 25° gehalten. Dem nunmehr 20 ccm betragenden, an Chlorwasserstoff wie an organischer Säure bei Beginn des Versuches $\frac{1}{10}$ -normalen Gemisch werden von Zeit zu Zeit Proben entnommen und die jeweils noch unveränderte Säure mit $\frac{1}{10}$ -normaler Natronlauge titriert. Die Geschwindigkeitskonstante ergibt sich auch hier aus der monomolekularen Reaktionsgleichung:

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x},$$

a , die ursprünglich vorhandene Menge $\frac{1}{10}$ -normaler Phenyl-essigsäure, beträgt 20, t bedeutet die Zeit in Stunden, $a - x$ die zur Zeit t noch vorhandene Menge unveresteter Säure.

Ein azetonfreier und durch geglühtes Kaliumkarbonat zuvor entwässerter Methylalkohol besaß nach dreimaliger Destillation über metallischem Kalzium²⁾ die folgende, durch abermalige Behandlung mit Kalzium nicht mehr weiter steigerungsfähige Esterifikationskonstante (siehe Tabelle S. 26).

¹⁾ Gyr, Ber. d. chem. Ges. 41 (1908) 4808, 4822.

²⁾ Die Winklersche Methode zur Entwässerung des Äthylalkohols wurde von Klason u. Norlin, Arkiv f. Kem. 2 (1908) Heft 3, Nr. 24, von Gyr, Ber. d. chem. Ges. 41 (1908) 4322, sowie von Perkin u. Pratt, Chem. Zentralbl. 1908 I, 1610, auf den Methylalkohol übertragen.

1. Analyse durch Wasser.

t	a - x	k
0,1	8,82	3,556
0,2	4,05	3,468
0,3	2,00	3,333
0,4	0,90	3,267
0,5	0,44	3,215
0,6	0,22	3,264

Da die Gegenwart minimaler Quantitäten Wasser auf die Esterifikationsgeschwindigkeit des Methylalkohols einen nicht geringeren Einfluß ausübt als auf die Esterifikationsgeschwindigkeit des Aethylalkohols, so kann das Fortschreiten der Entwässerung von Methylalkohol in einfachster Weise durch die Ermittlung der Esterifikationskonstante verfolgt werden. Die von Gyr erhaltenen Anfangskonstanten bei einer Reihe von Methylalkoholpräparaten seien im folgenden nebeneinander gestellt:

Reinster Methylalkohol (Kahlbaum)	Anfangskonstante = 0,465
Acetonfreier Methylalkohol über geglühtem Kaliumkarbonat getrocknet und destilliert	" = 2,094
Das vorherige Präparat einmal über metallischem Kalzium destilliert	" = 3,082
Das vorherige Präparat zweimal über metallischem Kalzium destilliert	" = 3,279
Das vorherige Präparat dreimal über metallischem Kalzium destilliert	" = 3,556

Der „reinste Methylalkohol“ des Handels verdient also nach dieser Nebeneinanderstellung der Esterifikationskonstanten durchaus nicht diese Bezeichnung.

Die große Bedeutung der im vorigen angegebenen Methoden zur Ermittlung eines geringen Wassergehaltes in Alkoholen springt ohne weiteres in die Augen, wenn man bedenkt, welche Verbreitung den Reaktionsverzögerungen durch Wasser zukommt. Die beiden einzigen an dieser Stelle zu nennenden Reaktionen, die bisher eingehend nach dieser Richtung untersucht worden sind, die Zersetzung des Diazoessigesters und die Esterbildung, haben sich in hohem Grade beeinflusbar erwiesen durch analytisch nicht mehr nachweisbare Wasserspuren. Bei der Wichtigkeit der Esterifizierungen würde dies allein genügen, um der katalytischen Methode der Wasserbestimmung ein großes Anwendungsbereich zu sichern. Es kommt aber außerdem

hinzu, daß auch in solchen Fällen, wo der Alkohol nicht selbst an der Reaktion beteiligt ist, sondern nur als Lösungsmittel fungiert, eine größere oder geringere Reaktionsverzögerung durch den Wassergehalt des Alkohols bedingt sein kann. Reaktionen, die im gewöhnlichen „absoluten“ Alkohol praktisch nicht vor sich gehen, ließen sich vielleicht nicht selten ermöglichen, wenn ein vollständig entwässerter Alkohol zur Verwendung kommt.

So werden denn Analyse wie Synthese in hohem Maße durch einen katalytischen Einfluß des Wassers in Mitleidenschaft gezogen, gleichviel ob ionisierende oder hydrolysierende oder unbekannten Ursachen entstammende Fähigkeiten das Wasser in den Stand setzen, begünstigend oder hemmend in das chemische Geschehen einzugreifen.

II. Katalyse durch Hydroxylionen.

A. Positive Katalysen.

Die Funktion der Hydroxylionen, welche sie in hervorragendem Maße befähigt, als katalytisches Agens wirksam zu sein, ist deren Fähigkeit, intramolekulare Umlagerungen zu veranlassen bzw. zu beschleunigen. Die umgelagerte Substanz kann dann als solche bestehen bleiben oder sie erleidet eine weitergehende Veränderung, wie dies bei einer ganzen Anzahl von Reaktionen, insbesondere bei Oxydationen, Reduktionen und gekoppelten Oxydationsreduktionsvorgängen der Fall ist, welche möglicherweise ganz allgemein durch Hydroxylionen eine Beschleunigung erfahren. Es kommt bei all diesen Reaktionen dem Hydroxyl gewissermaßen eine vorbereitende Rolle zu, indem es die Moleküle eines der Reagenzien in einen Zustand überführt, in welchem diese dem Angriff durch die Moleküle des anderen Reagens leichter zugänglich sind.

Da den Wasserstoffionen ebenfalls häufig ein umlagernder Einfluß zukommt, so erklärt es sich, daß diese Ionen sehr oft oxydationsbeschleunigend wirken, und daß es Stoffe gibt, deren Oxydation sowohl durch Hydroxyl- wie durch Wasserstoffionen beschleunigt wird. Beide Ionen bewerkstelligen die Umlagerung der Citraconsäure in Mesaconsäure¹⁾ und verschiedene der auf S. 45 erwähnten Racemisie-

¹⁾ Kékulé, Ann. d. Chem., Suppl.-Bd. 2 (1862) 94, Gottlieb, Ebenda 77 (1877) 268; Fittig, Ebenda 188 (1877) 77; Dolishe, Ebenda 269 (1892) 82. Ueber die analoge, durch H⁺-Ionen beschleunigte Umlagerung der Maleinsäure in

rungen. Auch vermögen beide ferner die Hydrolyse des Natrium-pyrophosphits $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6$ in Phosphit NaH_2PO_3 zu beschleunigen, wie Amat¹⁾ gefunden hat, und für beide Ionenarten besteht Proportionalität zwischen der Umsetzungsgeschwindigkeit und der Ionenkonzentration.

Doch ist ein Parallelismus in der katalytischen Wirkung der Hydroxyl- und Wasserstoffionen durchaus nicht immer vorhanden. Es können die Wasserstoffionen vielmehr bei Reaktionen als spezifische Hemmungskörper fungieren, wo die Hydroxylionen beschleunigend wirken, wie dies nach Wirth²⁾ bei der Bildung und Zersetzung des Mandelsäurenitrils der Fall ist.

Schon bei dieser Reaktion wird das Gleichgewicht verschoben, indem Alkali eine stärkere Spaltung des Zyanhydrins bedingt³⁾. Um eine ausgesprochen antagonistische Wirkung der Wasserstoff- und Hydroxylionen sollte es sich nach den Untersuchungen von Belluci und Sabatini⁴⁾ bei der Beeinflussung der wechselseitigen Umlagerung des roten Blutlaugensalzes in das von Locke und Edwards⁵⁾ aufgefundene vermeintliche isomere grüne Salz handeln. Die Umlagerung der α -Form in die β -Form des Salzes, die als Nitril- und Isonitrilform konstitutiv unterschieden werden können, würde durch Wasserstoffionen beschleunigt, während Hydroxylionen die Gegenreaktion begünstigen sollten. Von Hauser und Biesalski⁶⁾ wurde jedoch gezeigt, daß die grüne Form weiter nichts ist, als durch geringe Mengen von Berlinerblau verunreinigtes rotes Blutlaugensalz.

Ein gegensätzliches Verhalten zeigen H^- und OH^- -Ionen auch bei ihrer Beeinflussung des wechselseitigen Uebergangs der verschiedenen Wertigkeitsstufen des Arsens. Hydroxylionen begünstigen die Oxydation des dreiwertigen Arsens⁷⁾. In Gegenwart von Wasserstoff-

Fumarsäure siehe Boudet, Ann. Chim. phys. [2] 50 (1882) 391; Laurent, Ebenda [2] 65 (1887) 149; Kékulé, Ann. d. Chem., Suppl.-Bd. 1 (1861) 143, Kékulé u. Strecker, Ebenda 223 (1884) 186; Skraup, Monatsh. f. Chem. 12 (1891) 107, Tawatai, Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. 43 (1912) 1742

¹⁾ Amat, Compt. rend. 112 (1891) 527, 614.

²⁾ Wirth, Archiv d. Pharm. 249 (1911) 382

³⁾ Doch ist auch bei hohen Alkalikonzentrationen diese Spaltung keine vollständige.

⁴⁾ Belluci u. Sabatini, Atti d. Reale Accad. dei Lincei Roma [5] 23, I (1911) 176.

⁵⁾ Locke u. Edwards, Amer. Chem. Journ. 21 (1899) 193, 413.

⁶⁾ Hauser u. Biesalski, Ber. d. chem. Ges. 45 (1912) 3516; siehe auch Piutti, Ebenda 45 (1912) 1880

⁷⁾ Im alkalischen Medium wird Jod leicht von Arsenlösungen addiert,

ionen ist dagegen nicht nur die dreiwertige Oxydationsstufe luftbeständig, sondern die fünfwertige Form tendiert in die dreiwertige überzugehen. Diese Tendenz hat sich der Analytiker zunutze gemacht. Sie gestattet eine glatte Reduktion des fünfwertigen Arsens zu dem leicht flüchtigen Arsenochlorid AsCl_3 in salzsaurer Lösung und damit eine Isolierung und Bestimmung des Arsens. Durch Herstellung eines alkalischen Mediums wird dagegen umgekehrt das Arsen durch Ueberführung in die Arsenstufe vor Verflüchtigung geschützt. Hohe Säurekonzentrationen können sogar eine noch weitergehende Reduktion ermöglichen. Beträgt die Salzsäuremenge im Reaktionsgemisch nicht weniger als 25—30 %, so vermögen Stannochloridlösungen eine Abscheidung von elementarem Arsen als braunes Hydrosol zu bewerkstelligen. Ist der Schwellenwert für die Konzentration der Wasserstoffionen, welche eine maximale Reduktionswirkung gestatten, nicht erreicht, so bleibt dieser, dem Analytiker als Bettendorffsche Reaktion bekannte, für den Arsennachweis ausgiebig benutzte Vorgang aus¹⁾.

An dieser Stelle möge auch die gegensätzliche Wirkung Erwähnung finden, welche Wasserstoff- und Hydroxylionen auf Kolloide ausüben, eine Wirkung, die in jedem Fall durch die Hardysche Regel beherrscht wird, die in ihrer allgemeinsten Form besagt, daß entgegengesetzte Ladungen zwischen Kolloid und Zusatz im Sinne einer Ausfällung, gleiche Ladungen dagegen im Sinne einer Auflösung wirken. Ob es sich dabei um ein anorganisches Kolloid oder um die Kolloide lebender Protoplasten und deren Hüllen handelt, ist dabei prinzipiell gleichgültig. Im letzteren Fall kommt es nicht zu einer eigentlichen Lösung oder Fällung, wohl aber zu einer Auflockerung oder Verfestigung des Kolloids. Da die Kolloide der Plasmahaut anodisch sind, so vermutete die Verfasserin, daß die durch gleichgeladene Ionen — Hydroxyl⁻, Sulfat⁻ und Zitrat⁻-Ionen²⁾ — gemäß der Hardyschen Regel zu erwartende Auflockerung der protoplasmatischen Hüllen gleichzeitig gegebenen Giften den Eintritt ins Zellinnere erleichtern und damit giftigkeitssteigernd wirken würde, während den während im sauren Medium Arsenlösungen das Bestreben zeigen, Jodion zu Jod zu oxydieren. Ueber das analoge Verhalten gegenüber Chlor und Brom siehe im folgenden.)

¹⁾ Siehe über den Einfluß von Wasserstoff- und Hydroxylionen auf die Wertigkeitsstufen des Arsens: Wölbling, Die Bestimmungsmethoden des Arsens, Antimons und Zinns, Bd. XVII/XVIII der „Chemischen Analyse“, Stuttgart 1914.

²⁾ Das Hydroxyl wirkt vermöge seiner großen Wanderungsgeschwindigkeit, die beiden anderen Ionen vermöge ihrer Mehrwertigkeit

entgegengesetzt geladenen Wasserstoff- und Metallsalzkationen¹⁾ infolge ihres zellhautverdichtenden Einflusses umgekehrt eine Schutzwirkung zukäme.

Beides ließ sich durch Versuche, welche S. Bichniewicz²⁾ auf Anregung der Verfasserin an Heuinfusorien angestellt hat, bestätigen. Für den Analytiker ist die Beeinflussung des kolloidalen Zustandes nicht minder wichtig als für den Biologen, ermöglicht sie doch eine Verhinderung der Filterpassage kolloidaler Niederschläge in systematischer Weise. Positive Kolloide, wie die zur Abspaltung von Hydroxylionen befähigten Metallhydroxyde³⁾, werden durch Zusatz von Hydroxylionen oder Salzen mit mehrwertigem Anion in den Hydrogelzustand übergeführt und damit befähigt, auf dem Filter zurückzubleiben. Auf negative Kolloide würden dagegen die genannten Zusätze umgekehrt hydrosolbefördernd einwirken⁴⁾, während die Filterpassage durch stark wirkende positive Ionen⁵⁾ verhindert wird.

Weitere Beispiele für beide Typen von Reaktionen, für die durch OH'-Ionen allein beschleunigten wie für die durch OH'- und H'-Ionen beeinflussten Vorgänge finden sich in den folgenden Abschnitten, in denen zunächst die einfachen durch Hydroxylionen katalysierten Umlagerungen, hierauf die Umlagerungen, welche die erste Phase einer komplizierteren Folgereaktion repräsentieren, deren Voraussetzung jene primäre molekulare Veränderung ist, zur Darstellung kommen. Solche Umlagerungen können nach sich ziehen: Kondensationen vom Typus der „Aldolkondensation“ und deren Gegenreaktion, die entsprechende Spaltung, Wasseranlagerungen und Abspaltungen, Substitutionen, Oxydationen und Reduktionen. Die letztgenannte Gruppe ist besonders ausgiebiger Anwendung fähig, fallen doch unter dieselbe die aktivierten Oxydationen durch Luftsauerstoff, die durch basische Sub-

¹⁾ Für die Wirkung der positiven Ionen besteht das nämliche Abhängigkeitsverhältnis von Wanderungsgeschwindigkeit und Mehrwertigkeit, sowie von der Größe der elektrolytischen Lösungstension. (Mit abnehmender elektrolytischer Lösungstension nimmt die Wirkung zu.)

²⁾ Siehe Bichniewicz, Ueber die Beeinflussung der Giftwirkung des Chinins durch Zusätze gegenüber Colpidium colpoda, Inaug.-Dissert., Bern 1918. Zeitschr. f. allg. Physiol. 15 (1918).

³⁾ Durch den Verlust negativer Ladungen infolge der Dissoziation der Hydroxylionen bleibt eine positive Restladung zurück.

⁴⁾ Bei der Schwefelantimonfällung wird z. B. durch Hydroxylionen der Hydrosolzustand und damit also die Filterpassage begünstigt. Ueber das Verhalten der Antimonsäurelösungen gegenüber Zusätzen siehe Wölbling (loc. cit.).

⁵⁾ Siehe Fußnote 1, diese Seite.

stanzen beschleunigten Wechselwirkungen zwischen Metallsalzen bzw. Metallhydroxyden oder Oxyden mit oxydablen Stoffen, wobei einerseits, wie bei den Oxydationen durch Kupferoxydammoniak, das Hauptaugenmerk auf die Oxydation dieser letzteren, anderseits, wie bei den ungemein zahlreichen Reduktionsproben des Traubenzuckers, auf die Reduktion der Metallverbindungen fällt und zur Ermittlung von Zucker, Metall und Hydroxyhonen herangezogen werden kann.

Katalytische Umlagerungen ohne Folgereränderung und deren Anwendbarkeit zur Hydroxylionenbestimmung.

Wie bei dem soeben genannten Beispiel hat sich bei den durch den Rückgang der Rotation gekennzeichneten intramolekularen Umlagerungen (Multirotation) in der Zuckergruppe eine Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Hydroxylionenkonzentration wie auch von der Wasserstoffionenkonzentration der Lösung herausgestellt¹⁾. Schon Urech²⁾ hat nicht nur die Verkürzung der Uebergangszeit³⁾ der Birotation von Milchsucker⁴⁾ zu seiner konstanten Drehung in Gegenwart von Säuren und die Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Rotationsrückgangs von der Stärke und Konzentration der Säuren festgestellt, sondern er hat auch auf das analoge Verhalten der Alkalien hingewiesen. Auch zeigte Urech, daß Hand in Hand mit der Beschleunigung der optischen Veränderung der

¹⁾ Lowry, Journ. Chem. Soc. 83 (1908) 1314, hat die Vermutung, daß die Multirotation der Glukose in wäßriger Lösung bedingt sei durch Spuren saurer oder alkalischer Verunreinigungen (letztere kommen besonders in Betracht, wenn mit Glasgefäßen, die nicht mit Paraffin überzogen sind, gearbeitet wird), durch den Nachweis widerlegen wollen, daß weder ein Alkali- noch ein Säuresaatz die Multirotation hintanhält. Da jedoch Hydroxyl- wie Wasserstoffionen den Rückgang der Birotation beschleunigen und der geringste Ueberschuß der einen oder der anderen Ionenart bei der Neutralisierung schon eine Beschleunigung hervorruft, so ist die Beweiskraft der Versuche von Lowry nicht ganz sicher.

²⁾ Urech, Ber. d. chem. Ges. 15 (1882) 2180, 16 (1883) 2270; siehe auch Ebenda 18 (1885) 3059.

³⁾ Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 28 (1883) 449, 29 (1884) 385, 31 (1885) 307; siehe über Urech auch die Literaturzusammenstellung über Rohrzuckerinversion und Esterkatalyse im *Allg. Teil*, S. 96 u. 97, ebenda siehe ferner Warder, S. 96, Fußnote 1.

⁴⁾ Ueber die langsam von selbst, rascher beim Erhitzen, zurückgehende Drehung der Polarisations Ebene von Milchsuckerlösungen siehe auch schon Schmöger, Ber. d. chem. Ges. 13 (1880) 1915, 2180; Eidmann, Ebenda 13 (1880) 2180.

Lösung die Erreichung der, einer bestimmten Temperatur entsprechenden, maximalen Löslichkeit beschleunigt wird, und er glaubte, daß für die Brotation wie für die Schwerlöslichkeit die Ursache in einer polymeren Modifikation des Milchsuckers zu suchen sei, welche durch die Hydroxytionen einen Abbau erfährt. Es ist ferner das Verdienst von Urech, den monomolekularen Charakter der Reaktion erkannt und in völlige Analogie zur Rohrzuckerinversion gesetzt zu haben, indem hier wie dort der Zucker das einzige sich umsetzende Molekül ist.

Das maßgebende zeitliche Moment bei dieser Katalyse ist also von Urech klar erkannt worden. Es findet sich dagegen kein besonderer Hinweis auf die katalytische Natur der Umlagerung. Die Wiedervereinigung des alten Begriffs der Katalyse oder der Kontaktwirkung mit dem vorliegenden Vorgang, der Rohrzuckerinversion und der Esterspaltung blieb Ostwald vorbehalten, dessen eigene, grundlegenden Arbeiten über Esterspaltung und Rohrzuckerinversion in die beiden folgenden Jahre fallen.

Für den Birationstuckgang der Glukose¹⁾ war es ebenfalls Urech²⁾, welcher den monomolekularen Charakter festgestellt hat³⁾.

¹⁾ Wird gewöhnliche Glukose in Wasser gelöst, so sinkt der Drehungswinkel von 106°, welchen die α -Glukose unmittelbar nach der Lösung zeigt, auf 52,5° herab, während der Drehungswinkel der β -Glukose von 20,5 auf 52,5° steigt. In der auf 52,5° konstant bleibenden Lösung existiert ein Gemisch der α - und β -Glukose. Es ist dies gegenüber der Ansicht von Tanret, Zeitschr. f. physik. Chem. 53 (1905) 692 u. Lowry, Proc. Soc. Chem. 15 (1899) 25, 19 (1904) 156, die eine dritte Modifikation der Glukose in der Lösung von 52,5° Rotation annehmen, durch Roux, Ann. Chim. Phys. [7] 30 (1908) 322, 422, u. J. Meyer, Zeitschr. f. physik. Chem. 62 (1908) 59, in hohem Grade wahrscheinlich gemacht worden. Nach Roux existieren die Aldosen in den drei stereoisomeren Formen, der α -, β - und γ -Modifikation. Es findet jedoch eine Umlagerung in die entsprechenden β -Aldosen, z. B. β -Glukose, statt. Die β -Modifikation ist von Tanret, Journ. Pharm. Chim. [6] 2 (1895) 5, 52, Compt. rend. 120 (1895) 1060, dargestellt worden. Er gibt an, Bull. Soc. Chim. Paris [8] 33 (1905) 260, daß die β -Zuckerarten sich nicht nur optisch und durch ihre viel größere Löslichkeit von den α -Zuckern unterscheiden, sondern auch chemisch, indem sie Wasser schon über konzentrierter Schwefelsäure abgeben.

²⁾ Urech, Ber. d. chem. Ges. 17 (1884) 1547. Schon 1877 hat Pellet, Bull. Soc. Chim. Paris 28 (1877) 250, den Einfluß der Alkalinität verschiedener Substanzen auf das Rotationsvermögen des Zuckers studiert.

³⁾ Siehe auch Levy, Zeitschr. f. physik. Chem. 17 (1895) 301; Schadee van der Does, Chem.-Ztg., Rep. 25 (1901) 66; Tiey, Zeitschr. f. physik. Chem. 18 (1895) 193; vgl. ferner Landolt, Optisches Drehungsvermögen organischer Substanzen, Braunschweig 1898, S. 283 ff. Weitere Literatur im *Allg. Teil*, S. 205.

Auch hier, ebenso wie bei der Fruktose¹⁾ und anderen Zuckerarten²⁾, haben sich also, wie schon vorhin gestreift wurde, Wasserstoffionen sowohl als Hydroxylionen wirksam erwiesen. Ihr Einfluß ist jedoch ein ungleich starker. Nach den Untersuchungen von Yukichi Osaka³⁾ ist die Geschwindigkeit des Rückgangs des Drehungsvermögens der d-Glukose der Konzentration der Hydroxylionen und der Quadratwurzel der Wasserstoffionen annähernd proportional. Die katalytische Wirkung der Wasserstoffionen ist demnach bedeutend kleiner als diejenige der Hydroxylionen, gegenüber welchen sich die Reaktion als so überaus empfindlich erwiesen hat, daß sie von Trey⁴⁾ als empfindlichstes Mittel zum Nachweis und zur Messung von Hydroxylionen in einer Flüssigkeit empfohlen worden ist. Noch in $\frac{1}{2}$ -normaler Lösung bewirkt Natriumkarbonat eine momentane Herstellung der konstanten Drehung des Glukoseanhydrids.

Man könnte daran denken, die genannte Reaktion zur Bestimmung der Hydroxylionenkonzentration im Serum oder Plasma sowie in anderen tierischen Flüssigkeiten anzuwenden⁵⁾, indem man die Veränderung der optischen Eigenschaften, welche eine Glukoselosung in bestimmten Zeiten durch eine gewisse Menge Serum erfährt, messend verfolgt. Ein Hindernis bildet jedoch die Beeinflussung des Drehungsrückgangs teils durch die freien Wasserstoffionen, teils durch den Kochsalzgehalt des Serums — eine Beeinflussung, welche bei niedrigerer Neutralsalzkonzentration in einer Beschleunigung, bei höherer unter Umständen in einer Verzögerung des Vorgangs besteht.

Eine andere, durch die starke Abnahme des spezifischen Drehungsvermögens der Lösung gekennzeichnete Reaktion, welche ebenfalls, außer durch Hydroxylionen, eine auch hier geringere Beschleunigung durch Wasserstoffionen erfährt, ist von Will und Bredig⁶⁾ zur

¹⁾ Osaka, Zetschr. f. physik. Chem. 35 (1900) 703, Brown u. Pickering, Journ. Chem. Soc. London 71 (1897) 756.

²⁾ Ueber Galaktose siehe Osaka, loc. cit.

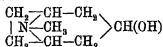
³⁾ Osaka, Zetschr. f. physik. Chem. 35 (1900) 801.

⁴⁾ Trey, Zetschr. f. physik. Chem. 18 (1895) 193, 22 (1897) 424.

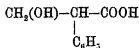
⁵⁾ Ostwald hält eine Anwendung dieser Methode zu Zwecken solcher Art für eher möglich als die Benutzung einer anderen Reaktion, welche durch Hydroxylionen beschleunigt wird, da der Rückgang der Biorotation der Glukose empfindlicher gegenüber Hydroxylionen ist als irgendeine andere in dieser Hinsicht untersuchte Reaktion.

⁶⁾ Will u. Bredig, Ber. d. chem. Ges. 21 (1888) 2777, siehe auch Ladenburg, Ebenda 21 (1888) 3070.

Affinitätsbestimmung von Basen empfohlen worden¹⁾, und W. Herz²⁾ hat neuerdings auf die Vorteile dieser Methode und der analogen Razemisierung des Skopolamins zur Bestimmung der Hydroxyionenkonzentration, namentlich in der von Gadamer³⁾ gewählten Anordnung, hingewiesen. Es ist die an der Drehungsverminderung gemessene Umlagerung, welche das *Hyoscyamin*, das Alkaloid aus *Hyoscyamus niger*⁴⁾, in das optisch inaktive *Atropin* erführt. Dieses für die Tollkirsche, *Atropa Belladonna*, charakteristische Alkaloid ist der Ester des Tropin:



und der Tiopasäure:



So wie dies schon 1850 von Wilhelmy für die Rohrzuckerinversion durch Säuren festgestellt worden war, ist die Geschwindigkeit der Umlagerung bei gleicher Natriumhydroxydmenge für verschiedene Hyoscyaminquantitäten die gleiche⁵⁾. Die Razemisierungskonstante:

$$K = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - 2x} \quad 6)$$

besitzt nach W. Herz⁷⁾ bei 5° in Gegenwart von Natronlauge den Wert $6,5 \cdot 10^{-3}$, und in Gegenwart von Tropin den Wert $2,2 \cdot 10^{-2}$, während die bei 2—4° unter gleichen Bedingungen erhaltenen entsprechenden Werte für Skopolamin 0,77 und $1,9 \cdot 10^{-2}$ betragen

¹⁾ Die starken Basen geben zu hohe, die schwachen Basen zu niedrige Werte für die Geschwindigkeitskonstante. Die geringste Wirkung besitzt das Ammoniak.

²⁾ W. Herz, Jahresber. d. schles. Ges. f. vaterländ. Kultur (1911); Ref. Chem. Zentralbl. 15 (1911) 87.

³⁾ Gadamer, Archiv d. Pharm. 239 (1901) 294

⁴⁾ Dasselbe findet sich auch in anderen Solanazeen.

⁵⁾ Will und Bredig sagen im Hinblick auf den vorliegenden Fall von Katalyse: „In vielen Fällen erklären sich diese ‚Kontakterscheinungen‘ durch die vorläufige Bildung von Zwischenprodukten, welche sich ihrerseits wieder unter Umbildung der Kontaksubstanz setzen. Zumeist wurde hierbei eine Aufnahme oder veränderte Anordnung der Elemente des Wassers beobachtet; die Arbeiten von Klaut, Lossen, Ladenburg über die Spaltungsprodukte des Atropins und Hyoscyamins deuten in Kombination mit unserer Beobachtung auf einen analogen Vorgang“.

⁶⁾ a ist die ursprüngliche, x die umgewandelte Alkaloidkonzentration.

⁷⁾ W. Herz, loc. cit. Fußnote 2, diese Seite.

Umlagerungen wie die genannte sind überhaupt bei optisch aktiven Körpern¹⁾ ungemein verbreitet. Solche katalytische Razemisierungen in Gegenwart von Alkalien²⁾ konstatierten: Gadamer³⁾ beim *Skopolamin*, Dobbie, Lauder und Tinkler⁴⁾ beim *Kotarnin*, Emil Fischer bei der *d-Pyrollidinkarbonsäure*⁵⁾ und beim *Leuzin*⁶⁾, Walker⁷⁾ beim *Amygdalin*, Holleman⁸⁾ bei der *Mandelsäure*, McKenzie⁹⁾ bei der *Milchsäure*, Schulze und Menozzi, Appiani¹⁰⁾ bei der *Glutaminsäure*¹¹⁾, Borucky¹²⁾, Lebel¹³⁾, Erlenmeyer und Hell¹⁴⁾ beim *Amylalkohol*, Meißner¹⁵⁾, Holleman und Boeseken¹⁶⁾ bei der *Weinsäure*.

¹⁾ Von Isomerisierungen anderer Art in Gegenwart von Alkalien seien genannt: Umlagerung des Isoeugenols in Eugenol [Tiemann, Ber. d. chem. Ges. 24 (1891) 2871], des Äthylazetyls in Dimethylazetylen [Favoski, Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. 19 (1887) 414, 558, 20 (1888) 518], des Diazobenzolkaliums in Phenylnitrosoammonium [Schäube u. Schmidt, Ber. d. chem. Ges. 27 (1894) 522], des Hydrobenzamins in Amalin [Fownes, Ann. d. Chem. 54 (1845) 864] und der 3,6-Dihydrophthalsäure in zwei isomere Säuren [v. Baeyer, Ebenda 269 (1892) 194].

²⁾ Hier haben sich Säuren ebenfalls häufig als Katalysatoren erwiesen. So wird durch Salzsäure razemisiert die Mandelsäure [Holleman, Rec. trav. chim. Pays-Bas 17 (1898) 828], das Leuzin [Röhmman, Ber. d. chem. Ges. 30 (1897) 1981], die Asparaginsäure [Michael u. Wing, Ebenda 17 (1884) 2984, 19 (1886) 62], die Weinsäure [Dessaignes, Ann. Chem. Suppl. 2 (1862/63) 244]. Bei dieser Substanz hat sich ferner Schwefelsäure nach dem letztgenannten Forscher als Katalysator bewährt. Bei der Milchsäure zeigte sich dagegen nach Siegfried, Ber. d. chem. Ges. 22 (1889) 2716, die Essigsäure wirksam.

³⁾ Gadamer, Archiv d. Pharm. 239 (1901) 294.

⁴⁾ Dobbie, Lauder u. Tinkler, Journ. Chem. Soc. London 83 (1903) 598, 85 (1904) 121; Zeitschr. f. physik. Chem. 50 (1904) 868.

⁵⁾ E. Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chem. 33 (1901) 151, 412, beobachtete die Inaktivierung bei Verwendung von Baryt.

⁶⁾ E. Fischer, Ber. d. chem. Ges. 33 (1900) 2372, Schulze u. Boßhard, Zeitschr. f. physiol. Chem. 10 (1886) 135. Fischers Beobachtungen beziehen sich auf Bleioxyd als Razemisator, diejenigen von Schulze auf Barythydrat.

⁷⁾ Walker, Journ. Chem. Soc. 83 (1903) 472; Proc. Soc. Chem. 18 (1902) 198.

⁸⁾ Holleman, Rec. trav. chim. Pays-Bas 17 (1898) 323.

⁹⁾ McKenzie u. Thompson, Journ. Chem. Soc. 87 (1903) 1019.

¹⁰⁾ Schulze u. Menozzi, Appiani, Gaz. chim. ital. [1] 24 (1894) 870, verwenden Ba(OH)₂.

¹¹⁾ Beim Pyroglutamid hat derselbe Forscher, Chem. Zentralbl. 1891 I, 655, alkoholisches Ammoniak als Razemisator angewandt.

¹²⁾ Borucky, Dissert., Berlin 1886.

¹³⁾ Lebel, Bull. Soc. Chim. [2] 25 (1876) 199.

¹⁴⁾ Erlenmeyer u. Hell, Ann. Chem. 160 (1871) 808.

¹⁵⁾ Meißner, Ber. d. chem. Ges. 30 (1897) 1574.

Für die letztere hat Winther¹⁾ gezeigt, daß als erstes Produkt der Razemisierung ausschließlich Mesoweinsäure entsteht, aus welcher dann weiter r- und l-Weinsäure im Verhältnis der Traubensäure gebildet wird²⁾.

Ob es sich nun in all den Fällen bei der Wirkung der Alkalien ausschließlich um eine Hydroxylionenkatalyse handelt, ist nicht sichergestellt.

Für die Weinsäure und die Mandelsäure erscheint dies im Gegenteil nach den Untersuchungen von Winther als fraglich. Denn eine einfache Proportionalität zwischen der Hydroxylionenkonzentration und der Geschwindigkeit der Razemisierung hat sich hier nicht ergeben. Selbst Basen von völlig analoger Konstitution und durchaus gleichartigen Dissoziationsverhältnissen, wie Natronlauge und Kalilauge, begünstigen die Razemisierung ungleich stark, was Winther mit einer verschiedenen Fähigkeit zur Alkoholatbildung in Zusammenhang bringt, welche er für die Katalyse durch Basen bei der Razemisierung verantwortlich macht³⁾. Die Razemisierungsgeschwindigkeit wäre das wahre Maß für die vorhandenen Alkoholatmengen. Ferner ist für die Razemisierung der Weinsäure von Jungfleisch⁴⁾ eine spezifisch katalysierende Wirkung des Aluminiumhydroxyds angenommen worden, womit dieser Autor die Traubensäurebildung bei der

¹⁰⁾ Holleman u. Boeseken, Rec. trav. chim. Pays-Bas 17 (1898) 66, 224.

¹⁾ Winther, Zeitschr. f. physik. Chem. 56 (1900) 465, 719.

²⁾ Bekanntlich besitzt die Weinsäure zwei razemische Formen. Die eine derselben, die Traubensäure, kommt dadurch zustande, daß zwei fertig ausgebildete Moleküle, r- und l-Weinsäure, ein razemisches Gemisch bilden, bei dem die Drehung der Polarisationssebene, welche das eine Molekül hervorruft, durch die entgegengesetzte Drehung des anderen annulliert wird, und diese Art der Razemisierung kommt auch allen anderen in einer rechts- und linksdrehenden Modifikation existierenden Körpern zu. Zum Unterschied von solchen aktiven Substanzen, die nur ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthalten, besitzt die Weinsäure aber noch eine andere Möglichkeit der Razemisierung, indem sie in ihrem Molekül die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome in solcher Anordnung enthalten kann, daß sich deren optische Wirkung kompensiert.

³⁾ $C_2H_5-CH-OH + Na^+ + OH^- \rightleftharpoons C_2H_5-CH-O^-Na + H_2O$.



Mandelsäureanion



Mandelsäurealkoholat-anion

Ein analoges Alkoholat bildet die Weinsäure, und da die Kaliumdikalumtate in geringerem Maße gebildet werden als die entsprechenden Natriumverbindungen, so würde dies die Tatsache, daß Kalilauge einen viel geringeren Einfluß besitzt als Natronlauge, ausreichend erklären [vgl. jedoch auch S. 284 (Kationen-katalyse)].

⁴⁾ Jungfleisch, Compt. rend. 85 (1877) 805

Darstellung der Weinsäure in Zusammenhang bringt, wo er bis 11% Aluminiumhydroxyd in den Weinsäuremutterlaugen aufgefunden hat. Auch Winther hat den racemisierenden Einfluß von Aluminiumsalzen wahrscheinlich gemacht und zur Erklärung desselben den Ersatz der alkoholischen Wasserstoffatome durch Aluminium herangezogen¹⁾.

Dagegen haben van Dam und Aberson²⁾ bei einer anderen intramolekularen Umlagerung — derjenigen der Bromamide — Proportionalität zwischen der Zahl der Hydroxylionen und der Reaktionsgeschwindigkeit festgestellt³⁾.

Katalytische Umlagerungen mit Folgeveränderung.

Den bisher genannten Beispielen, bei welchen mit der vollzogenen Umlagerung zugleich ein stabiler Endzustand erreicht ist, lassen sich nun die zahllosen Fälle anreihen, bei denen der Umlagerung eine Weiterveränderung der umgelagerten Substanz auf dem Fuße folgt und zwar häufig so unmittelbar, daß von einer primären Ueberführung in ein reaktionsfähigeres Zwischenprodukt überhaupt nichts wahrgenommen wird. Man gewinnt vielmehr den Eindruck eines durchaus kontinuierlichen, durch Hydroxylionen beschleunigten Reaktionsverlaufes.

Immerhin ist es in vielen Fällen gelungen, das reaktionsfähige Zwischenprodukt zu isolieren. Es kann sich aus einem Molekül des Ausgangsstoffes bilden, so wie z. B. die reaktionsfähige Fruktose aus der stabileren Glukose entsteht, wodurch die Spaltung der letzteren begünstigt wird⁴⁾. Es kann aber auch zwischen zwei Molekülen eine Atomwanderung vor sich gehen, die zu einem reaktionsfähigen Zwischenkörper führt.

Kondensation und Spaltung.

Hierher gehören die der Wasserabspaltung vorausgehenden „Aldolkondensationen“, an welche offen oder versteckt die Mehr-

¹⁾ Andere komplexbildende Substanzen, wie Aluminium-, Eisen-, Kupfer-, Kadmium-, Zirkon- und Uransalze, sowie Molybdän- und Wolframsäure sind von Winther mit negativem Resultat untersucht worden. Dagegen zeigten sich Borsäure und Bleisulfat von Einfluß auf die Racemisierung, indem sie dieselbe stark hemmten.

²⁾ van Dam u. Aberson, Rec. trav. chim. Pays-Bas [2] 19 (1900) 318.

³⁾ Abweichungen finden jedoch auch hier bei verdünnten Alkalilösungen statt.

⁴⁾ Siehe Kapitel 8 sowie das Kapitel Definition und Gesetze der Katalyse im *Allg. Teil*, S. 202.

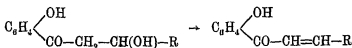
zahl der organischen Kondensationsreaktionen geknüpft ist. Hier haben sich wiederum neben den Basen die Säuren als kondensierendes Agens bewährt. Ob dem H^+ -Ion oder dem OH^- -Ion der Vorzug bei einer bestimmten, durch beide Ionen katalysierten Kondensation gegeben werden soll, darüber entscheidet im allgemeinen die Natur der Nebenreaktionen, die auf einen möglichst kleinen Betrag herabgedrückt werden müssen. Man wird daher von den beiden Ionen dasjenige wählen, bei welchem die Geschwindigkeitsdifferenz zwischen der katalysierten Hauptreaktion und den katalysierten Nebenreaktionen den größten Wert erreicht. Als einfachster Typus, welcher allen diesen Reaktionen den Namen gegeben hat, sei die Bildung des Aldols, des Zwischenproduktes bei der Darstellung des Krotonaldehyds, genannt.

Zwischen zwei Molekülen Acetaldehyd: $CH_3-CH=O$, $HOCH_2-CH=O$ macht sich eine Wechselwirkung in der Weise geltend, daß ein Methyl-Wasserstoffatom des einen Moleküls an den doppelt gebundenen Sauerstoff des anderen Moleküls tritt. Dadurch wird die eine Bindung, welche das CH mit dem O verband, frei, und da zugleich infolge der Fortwanderung des einen H der CH_3 -Gruppe des Nachbarmoleküls dort eine Valenz frei geworden ist, so verketten sich die disponiblen Valenzen der beiden Moleküle miteinander und es entsteht das Aldol: $CH_3-CH(OH)-CH_2-CH=O$, aus dem hierauf die Wasserabspaltung unter Bildung des Krotonaldehyds: $CH_3-CH=CH-CH=O$ erfolgt.

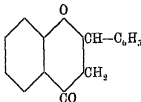
Es ist ganz unmöglich, hier auch nur einen kurzen Abriss dieser *Kondensationskatalysen*¹⁾ zu geben, welche einen guten Teil eines jeden Lehr- und Handbuchs über organische Chemie ausfüllen. Die Mannigfaltigkeit der möglichen Variationen wird ohne weiteres klar, wenn man bedenkt, daß schon nur allein jedes orthohydroxylierte Azetophenon bei der Kombination mit irgendeinem Aldehyd als Zwischenprodukt ein Aldol bildet, welches ein Wassermolekül nach zwei verschiedenen Richtungen hin abspalten kann, unter Bildung von Verbindungen, die untereinander die allergrößte Ungleichartigkeit aufweisen.

So kann sich aus dem intermediär anzunehmenden Aldol, das bei der Kombination eines orthohydroxylierten Azetophenons und Benzaldehyd entsteht, das ungesättigte Keton (Chalkon):

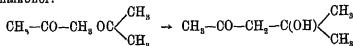
¹⁾ Daß es sich in all diesen Fällen um Hydroxyionenkatalysen handelt, ist wenigstens in hohem Grade wahrscheinlich. Der Beweis, daß dem so ist, kann in jedem einzelnen Fall nach Koelichen dadurch geführt werden, daß man prüft, ob der Stoff, welcher die Reaktionsgeschwindigkeit erhöht, also hier das Hydroxyion, einen Einfluß auf das chemische Gleichgewicht ausübt, was bei einer Katalyse streng genommen nicht sein darf.



durch Wasseraustritt in der Seitenkette bilden, oder aber das Hydroxyl der Seitenkette reagiert mit dem Hydroxyl des Kerns unter Ringschluß, wobei, wenn R einen substituierten oder nichtsubstituierten Phenylrest repräsentiert, ein Flavanon resultiert¹⁾:



Auch im Gebiet der Fettreihe sind Aldolkondensationen häufig. Es gehört hierzu die auch technisch ausgebeutete²⁾ Umwandlung des Azetons in Diazetonalkohol, welche Reaktion durch Koelichen³⁾ eine ausgezeichnete Bearbeitung nach der physikalisch-chemischen Seite hin erfahren hat, nachdem sich schon früher Heintz (loc. cit) mit der Chemie dieser Reaktion beschäftigt hatte. Die Umwandlung läßt sich dadurch verfolgen, daß der Uebergang des Azetons in den Diazetonalkohol:



mit einer starken Kontraktion einhergeht, während der umgekehrte Vorgang, die Spaltung des Diazetonalkohols in Azeton, mit einer entsprechenden Dilatation verbunden ist. Als Meßinstrument diente Koelichen ein Dilatometer, wie es Fig. 4 darstellt.

Auch diese Methode ist zur Konzentrationsbestimmung von

¹⁾ Siehe hieüber die Arbeiten von v. Kostanecki und seinen Schülern, loc. cit. im *Allg. Teil*, S. 292. Ueber Alkalikondensationen siehe feiner Schmidt, Ber. d. chem. Ges. 13 (1880) 2342, 14 (1881) 574, 1459, Claisen, Ebenda 14 (1881) 2468; Einhorn u. Diehl, Ebenda 18 (1885) 2320; Geigy u. Königs, Ebenda 18 (1885) 2406; Hantsch, Ebenda 18 (1885) 2583; Einhorn u. Gehrenbeck, Ann. Chem. 253 (1889) 358; Knoevenagel, Ebenda 281 (1894) 28, Paweck, Dissert., Heidelberg 1895; Heintz, Ann. Chem. 169 (1873) 114, 178 (1875) 842.

²⁾ Bei dem von A. Hoffmann (Brooklin), D.R.P. Kl. 120 Nr. 229 678 vom 23. Juni 1909, geschützten Patent wird als Katalysator trockenes Kalziumhydroxyd verwandt und das flüssige Azeton darüber geleitet.

³⁾ Koelichen, Zeitschr. f. physik. Chem. 33 (1900) 129.

Hydroxylionen¹⁾ in einer Lösung geeignet, da zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und der Hydroxylionenkonzentration Proportionalität besteht. Bei schwachen Basen ist diese Proportionalität ebenfalls vorhanden; nur machen sich sekundäre Störungen hier wie auch bei Leitfähigkeitsmessungen geltend, indem der Diazetonalkohol, entweder durch Zurückdrängung der Dissoziation oder, was Koelichen für wahrscheinlich ansieht, durch eine Reaktion mit der Base, die Zahl der Hydroxylionen herabsetzt.

Fig. 4



Da die Spaltung des Diazetonalkohols eine monomolekulare Reaktion ist, so besteht für sie die bekannte Gleichung²⁾:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x),$$

welche integriert lautet:

$$\frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x} = k.$$

Statt nun die zur Zeit t umgewandelte Menge x direkt zu bestimmen, setzt Koelichen an ihrer Stelle die zu der betreffenden Zeit beobachtete Dilatation des Systems ein, da die Dilatationen proportional sind der verschwindenden Menge des Diazetonalkohols. Auch ist es notwendig, da man die ursprüngliche Menge des Diazetonalkohols in diesem Maß nicht ausdrücken kann, die obige Gleichung in die Form zu bringen:

$$\frac{1}{t - t_0} \log \frac{a - x_0}{a - x_t} = k,$$

woran x_0 den zur Zeit t_0 abgelesenen ersten Wert für die Dilatation, x_t die zur Zeit t beobachtete Dilatation³⁾ und $t - t_0$ das Zeitintervall zwischen den beiden Ablesungen bedeutet.

Für jeden Versuch hat Koelichen 1,0526 g Diazetonalkohol und 20 ccm der betreffenden Basenlösung verwendet. Die Versuchs-

¹⁾ Im Anschluß an diese Methode der Hydroxylionenbestimmung sei auch das kürzlich veröffentlichte Verfahren von Francis u. Geake, Journ. Chem. Soc. London 103 (1913) 1732, siehe auch Clibbens u. Francis, Ebenda 101 (1913) 2358, erwähnt, dessen Basis die proportionale Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der OH^- -Ionenkonzentration bei der katalytischen Zersetzung des Nitrosotriazetonamins durch Alkalien bildet.

²⁾ Loc. cit. im *Allg. Teil*, im Kapitel. Definition und Gesetze der Katalyse, S. 177 und im folgenden Kapitel im Abschnitt: „Theorie der Inversion“.

³⁾ Es wurde unter der Voraussetzung einer hinreichenden Konstanz des Kapillardurchmessers des Dilatometers der vom Meniskus durchlaufene Weg direkt in die Formel eingesetzt.

temperatur betrug 25,2°. In analoger Weise, wie F. A. Hoffmann durch Vergleich der Inversionsgeschwindigkeit eines Magensaftes mit der Inversionsgeschwindigkeit einer Salzsäurelösung von bekanntem Gehalt die Konzentration der Wasserstoffionen in der Untersuchungslösung bestimmt (vgl. S. 125), läßt sich auch die Basenkonzentration mit Hilfe der Diazetonalkoholspaltung ermitteln.

Wie in dem vorliegenden Fall die Kondensation des Azetons zu Diazetonalkohol und deren Gegenreaktion zur Bestimmung der Hydroxylionenkonzentration benutzt werden kann, so wird andererseits die Bildung von charakteristischen Kondensationsprodukten unter dem Einfluß von Alkali zum Nachweis einer Anzahl Substanzen verwertet. Solche Kondensationsprodukte gibt z. B. der Formaldehyd und es dient diese Eigentümlichkeit zu seinem analytischen Nachweis.

Gibt man nach Judd¹⁾ eine mit 1—2 Tropfen alkoholischer Phlorogluzinlösung versetzte 5%ige Natronlauge zu dem gleichen Volumen der Analysenflüssigkeit, so verrät sich die Gegenwart des Formaldehyds durch eine rosenrote Färbung, welche nach einer Viertelstunde in gelblich-braun übergeht. Es ist auf die Konstanz der Färbung und auf den Farbenumschlag zu achten, da auch Butyraldehyd und Azetaldehyd bei gleicher Behandlung eine rötliche Nuance geben. Beim Butyraldehyd verschwindet dieselbe jedoch bald darauf wieder, während beim Azetaldehyd wie beim Formaldehyd eine gelblich-braune Verfärbung Platz greift. Zum Unterschied von dem durch Formaldehyd hervorgerufenen Farbenton ist jedoch der Wechsel der Färbung schon nach 6—8 Minuten eingetreten.

Eine rosenrote Färbung entsteht nach Riegler²⁾ auch, wenn man in verdünnter formaldehydhaltiger *Milch*³⁾ 0,1 g kristallisiertes salzsaures Phenylhydrazin durch Schütteln löst und hierauf 10 ccm 10%ige Natronlauge zusetzt.

Wiederum in anderer Weise prüfen Manget und Marion⁴⁾ auf Formaldehyd. Liegt z. B. *Milch*⁵⁾ als Untersuchungsobjekt vor,

¹⁾ Judd, Amer. Journ. Pharm. nach der Zeitschr. d. Allg. Oesterr. Apotheker-Vereins 58 (1904) 1167.

²⁾ Riegler, Pharm. Zentralh. 41 (1900) 769.

³⁾ 2 ccm Milch und 2 ccm Wasser.

⁴⁾ Manget u. Marion, Compt. rend. 135 (1902) 584.

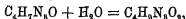
⁵⁾ Nach Beckurts, Anal. Chem. f. Apotheker, Stuttgart 1908, 2. Aufl., S. 386, empfiehlt es sich, Formaldehyd in Milch auf folgendem Wege nachzuweisen: Man destilliert von 100 ccm Milch 25 ccm ab und versetzt 10 ccm des Destillats mit zwei Tropfen ammoniakalischer Silbernitratlösung. Ist Formaldehyd zugegen,

so bestreuen sie deren Oberfläche mit salzsaurem 2,4-Diamidophenol (Amidol). Normale Milch oder solche, die einen Zusatz von alkalisch reagierenden Salzen, wie Karbonaten oder Boraten, erhalten hat, nimmt bei Formaldehyd Gegenwart innerhalb weniger Minuten eine zeisiggelbe Farbe an, während bei Abwesenheit des Aldehyds die Nuance lachsfarben ist. Die Empfindlichkeit geht bis zu $\frac{1}{10000}$. Bei Fleischsäften führt man die Probe so aus, daß man ihre wäßrige Lösung mit einigen Amidolkristallen schüttelt. Ist Formaldehyd zugegen, so wird die Flüssigkeit braun und bei Zusatz eines Tropfens Ammoniak schmutziggelb, während ein formaldehydfreier Fleischsaft einen rosabraunen Ton annimmt, der durch Ammoniak in blau umschlägt.

Im Anschluß an die genannten Reaktionen sei die Indigoprobe von Penzoldt¹⁾ erwähnt, die auf der Bildung von Indigo beim Zusammenbringen von Azeton bzw. Aldehyd mit Orthonitrobenzaldehyd in alkalischer Lösung beruht. Man führt die Probe in der Weise aus, daß man mehrere Orthonitrobenzaldehydkristalle in heißem Wasser löst und nach dem Erkalten mit der zu untersuchenden Lösung und Alkali versetzt. Ist Azeton zugegen, so wird die Flüssigkeit erst gelb, dann grün und Indigo scheidet sich kristallinisch ab. Man erkennt denselben beim Ausschütteln mit Chloroform an der Blaufärbung.

Beschleunigung von Wasseranlagerungen und -abspaltungen durch Hydroxyionen.

Hierher gehört der von Liebig und Dessaignes²⁾ beobachtete Uebergang des Kreatinins in Kreatin:



welcher sich nach Dessaignes schon beim längeren Kochen der wäßrigen Lösung allein, weit rascher dagegen in Gegenwart von Alkali vollzieht. Auch in der Kälte bewerkstelligt Lauge die Um-

so entsteht nach mehrstündigem Stehen im Dunkeln eine schwarze Trübung. Es handelt sich bei dieser Reaktion um die durch Ammoniak beschleunigte Reduktion von Silbersalz durch Formaldehyd, welchem die Fähigkeit zukommt, in alkalischer Lösung Metalle, wie Silber, Wismut und Gold, aus den Lösungen ihrer Salze abzuscheiden [Treadwell, Kurzes Lehb. d. anal. Chem. 2 (1906) 125, 176]. Ueber andere Formaldehydprüfungsverfahren der Milch siehe Teichert, Methoden zur Untersuchung von Milch und Molkeerprodukten, Bd. VIII/IX der Sammlung „Die chemische Analyse“, Stuttgart 1909. Ueber Formaldehydbestimmung siehe auch Ruß u. Larsen, Mittell. d. technolog. Gewerbemuseums in Wien, 1906, S. 85; Chem.-Ztg., Rep. 30 (1906) 195.

¹⁾ Penzoldt, Archiv f. klin. Medizin 34 (1888) 182.

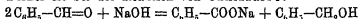
²⁾ Dessaignes, Journ. Pharm. Chim. [3] 32 (1857) 41.

wandlung in einigen Wochen. Es ist diese durch Basen beschleunigte Umwandlung die Ursache dafür, daß die Trommerprobe in Gegenwart von sehr viel Alkali auch im Harn rot ausfällt, da das Kreatin nicht den von Neumayer¹⁾ festgestellten und als katalytisch bezeichneten Einfluß des Kreatinins besitzt, welches schon in ganz geringen Mengen die Wirkung des Zuckers auf die alkalische Kupferlösung so leitet, daß nicht rotes Kupferoxydul Cu_2O , sondern gelbes Cuprohydroxyd $\text{Cu}-\text{OH}$ entsteht.

Im Anschluß an diese Reaktion sei die Hydrolyse des Harnstoffs zu Ammoniumkarbonat unter dem Einfluß von Alkalien wie von Säuren erwähnt.

Vielleicht läßt sich auch die durch Alkalien oder alkalische Salze, sowie durch Säuren bewirkte Umwandlung des Albumins in Protein²⁾ an dieser Stelle anreihen.

Ferner ist bei der Reaktion von Canizzarro:



eine katalytische Beteiligung von Hydroxylionen nicht ausgeschlossen, welche dann bisweilen einer weiteren Steigerung durch Metalloxyde fähig sein kann. Dies zeigte O. Loew³⁾ für den Formaldehyd, der sich mit Natronlauge nur sehr langsam beim Erhitzen in Ameisensäure und Methylalkohol umsetzt, während in Gegenwart von Kupferoxydul oder Platin eine rasche Bildung von ameisensaurem Natrium stattfindet, unter gleichzeitiger Entwicklung von Wasserstoff⁴⁾.

Beschleunigende Wirkung des Hydroxylions bei Substitutionen.

Substitutionen sind ebenfalls häufig der Beschleunigung durch Alkali wie durch Säuren unterworfen, indem auch hier der Substitution eine Umlagerung in ein leichter angreifbares Produkt voranzugehen scheint. Lapworth⁵⁾ ist der Ansicht, daß bei der Einwirkung von Halogenen auf Verbindungen, welche die CO-Gruppe enthalten, eine solche Umlagerung, wahrscheinlich in die Enolform, stattfindet.

Beim Azeton, welches durch Brom allein nur sehr langsam⁶⁾,

¹⁾ Neumayer, Deutsches Archiv f. klin. Medizin 67 (1900) 195.

²⁾ Neubauer u. Vogel, loc. cit. S. 262.

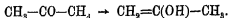
³⁾ O. Loew, Ber. d. chem. Ges. 20 (1887) 144.

⁴⁾ Nach Loew wirkt das sich ausscheidende, fein verteilte Kupfer als Katalysator.

⁵⁾ Lapworth, Journ. Chem. Soc. 85 (1904) 80.

⁶⁾ Etwas rascher verläuft die Chlorierung.

in Gegenwart von OH' - oder H' -Ionen jedoch bedeutend rascher angegriffen wird, wäre demnach folgende primäre Umlagerung anzunehmen:



Die Enolform würde dann momentan bromiert.

Analytisch kommt der Einfluß der Hydroxyhonen auf die Bromierung nur insofern in Betracht, als die Darstellung von Bromsubstitutionsprodukten häufig für die Konstitutionsbestimmung organischer Verbindungen von Bedeutung ist (siehe wohl auch Kopeschaar). Dagegen besitzt die Ueberführung des Azetons in Jodoform durch Jodjodkalium¹⁾ in Gegenwart von Alkali eine direkte praktisch-analytische Bedeutung. Nach Lieben²⁾ wird das Azeton auf diesem Wege nachgewiesen³⁾ und quantitativ bestimmt. Es ist die Prüfung auf Azeton besonders in der Harnanalyse von Wichtigkeit, weil diese Substanz zu den charakteristischen Erkennungszeichen einer bestehenden *Asidose* bei *Diabetes mellitus* gehört⁴⁾. Man erhält den gelben Jodoformniederschlag mit den bekannten, mit Wasserdampf flüchtigen, sechsseitigen Täfelchen sofort bei Lösungen, welche über 0,01 mg enthalten. Enthält die Flüssigkeit weniger Azeton, so muß man die Beobachtungsdauer entsprechend ausdehnen⁵⁾. 0,01 mg Azeton gibt einen Niederschlag nach 1—3 Minuten; aber noch 0,0001 mg Azeton sind nachweisbar, wenn man 24 Stunden wartet.

Scheidet sich das Jodoform nicht in Tafeln, sondern in steinartigen Kristallen oder amorph aus, so dient zu seinem Nachweis außer dem eigentümlichen

¹⁾ Ungolsche Lösung 1,2 Jod, 1,8 Jodkalium, 80 Teile Wasser. Diese Lösung wird dem mit Kalilauge versetzten Harn oder dessen Destillat zugesetzt.

²⁾ Lieben, Ann. Chem. Suppl. 7 (1870) 236

³⁾ Es liegt jedoch hier, wenn überhaupt, so jedenfalls doch nur teilweise eine katalytische Beteiligung der Hydroxyhonen vor, da die Kalilauge mit dem Jod unter Bildung von KOJ verbraucht wird, welches letzteres dann auf das Azeton einwirkt. Daher sollen die quantitativen Methoden, die sich auf das nämliche Prinzip der Umwandlung des Azetons in Jodoform gründen, hier nicht weiter erörtert werden. Siehe darüber Neubauer u. Vogel, Analyse des Harns, 1890, S. 470 ff.

⁴⁾ Auch im normalen Harn kommt spurenweise Azeton vor. Eine Erhöhung des Azetongehalts findet außer beim Diabetes mellitus der schweren Form häufig bei Karzinom, bei Fieber, im Hunger, bei reiner Fleischkost statt. Nach Hirschfeld ist beim normalen Menschen dann eine Steigerung des Azetongehaltes im Harn zu beobachten, wenn dem Körper die Verarbeitung von Eiweiß ohne gleichzeitige Zufuhr von Kohlenhydraten zugemutet wird (zitiert nach Sahli, 4. Aufl. 1905, S. 524).

⁵⁾ Neubauer u. Vogel, Analyse des Harns, 9. Aufl., Wiesbaden 1890, S. 33—35.

Geruch die Jodoformprobe von Vitali¹⁾, welche in der Weise ausgeführt wird, daß man den auf Jodoform zu prüfenden Niederschlag mit einem Körnchen Kaliumhydroxyd und festem Thymol zusammenschmilzt, worauf in Gegenwart von Jodoform die Masse eine violette Färbung annimmt. Die alkoholische Lösung ist gelb und wird bei Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure scharlachrot. Der Liebenschen Reaktion haftet als einziger Mangel ihre nicht völlige Eindeutigkeit an, da auch der Alkohol, wenngleich in weit höherer Konzentration²⁾, die Reaktion gibt. Sahli³⁾ zieht daher für den klinischen Gebrauch die Gunning'sche Jodoformmethode unter Zwischenbildung von Jodstickstoff, bei welcher dem Hardestillat etwas Lugolsche Lösung und dann Ammoniak zugefügt wird, der Liebenschen Probe vor, obschon Gunning's Methode etwas weniger empfindlich ist. Was den Mechanismus der Gunning'schen Reaktion angeht, so kann man hier von einer Zwischenreaktionskatalyse sprechen, da das intermediäre Auftreten des schwarzen, labilen Jodstickstoffs, der wie die analog konstituierten Phosphorhalogenide halogenübertragend wirkt, die Jodoformbildung vermittelt. Die Legal'sche Probe⁴⁾ ist demgegenüber nach Sahli⁵⁾ nur dann zu empfehlen, wenn sie am Destillat ausgeführt wird. Man setzt drei Tropfen einer konzentrierten, frischen Lösung von Nitroprussidnatrium (1:10), die mit einigen Tropfen Alkalilauge stark alkalisch gemacht worden ist, zu dem Hardestillat. Die rote, allmählich in Gelb übergehende Färbung, welche der normale Harn aufweist, geht durch Zusatz von Essigsäure bei Ästetogenenwart in Purpurrot Violett über. Die Empfindlichkeitsgrenze liegt nach Neubauer und Vogel⁶⁾ bei 0,8 mg. In neuester Zeit hat die Nitroprussidnatriumreaktion auf Äzeton durch Lange⁷⁾ eine wesentliche Verbesserung erfahren. Danach werden 15 ccm Harn mit $\frac{1}{2}$ bis 1 ccm Eisessig und einigen Tropfen einer konzentrierten, frisch hergestellten Nitroprussidnatriumlösung versetzt; dann gibt man vorsichtig einige Kubikzentimeter Ammoniak hinzu. Ist Äzeton zugegen, so färbt sich die Berührungszone allmählich violett.

Parakresol und Äzeteessigsäure geben eine der ursprünglichen Legal'schen Probe analoge Reaktion, und zwar gibt das Parakresol mit Nitroprussidnatrium in Gegenwart von Kalilauge eine rotgelbe Nuance, die beim Uebersättigen mit Essigsäure in Hellrosa umschlägt. Es bietet diese von v. Jaksch⁸⁾ aufgefundenen Reaktion daher Anlaß zur Verwechslung mit Äzeton bei dem Nachweis dieser Substanz nach Legal (loc. cit.). Auch das Kreatinin gibt nach Weyl⁹⁾ mit einer stark verdünnten Nitroprussidnatriumlösung und verdünnter Natronlauge eine schön rubinrote, dann eine gelbe Lösung, welche aber nach Salkowski¹⁰⁾ nach

¹⁾ Vitali, Rivista di chim. med. et farm. 1 (1883) 350, Jahresber. f. Toxicologie 13 (1883) 72.

²⁾ 7,5 mg Alkohol geben Jodoform nach 6—8 Stunden.

³⁾ Sahli, loc. cit. S 526.

⁴⁾ Legal, Breslauer ärztl. Zeitschr. (1883) Nr. 3 u. 4.

⁵⁾ Sahli, loc. cit. S 527.

⁶⁾ Neubauer u. Vogel, loc. cit. S 34.

⁷⁾ Lange, zitiert nach Sahli, loc. cit., neueste Auflage.

⁸⁾ v. Jaksch, Zeitschr. f. klin. Medizin 8 (1884) 180.

⁹⁾ Weyl, Ber. d. chem. Ges. 11 (1878) 2175.

¹⁰⁾ Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chem. 4 (1880) 183.

Zusatz von Essigsäure beim Erhitzen erst grünlich, dann blau wird und einen Niederschlag von Berlinerblau absetzt¹⁾. Nicht zu verwechseln ist damit die von Arnold²⁾ für den Nachweis eines stattgefundenen Fleischgenusses empfohlene Reaktion. Er führt dieselbe in der Weise aus, daß er einen Tropfen 4%ige Nitroprussidnatriumlösung und danach 5—10 cem 5%ige Alkalilauge dem Harn zusetzt, worauf Violettfärbung auftritt. Nach Guareschi³⁾ ist es am vorteilhaftesten, zu einer wäßrigen Kreatinidlösung (Harn) einige Tropfen einer 10%igen Lösung von Natronlauge oder von Natriumkarbonat zuzusetzen⁴⁾. Die außer den genannten im Harn vorkommenden Körper zeigen keine ähnliche Reaktion. Dagegen werden die das Kreatinin kennzeichnenden Nuancen durch Substanzen gegeben, welche nicht dem Harn eigentümlich sind, so dem Hydantoin, dem Thiohydantoin, dem Methylhydantoin, dem Alaninhydantoin, die gleich dem Kreatinin die Gruppe $-\text{CH}_2-\text{CO}-$ zwischen zwei Stickstoffatomen enthalten⁵⁾.

Ferner sind die Farbenreaktionen, welche beim Auflösen von Jodoform, Bromoform und Chloroform oder Chloralhydrat in einem Phenol durch Zusatz von Alkali hervorgerufen werden, von Lambert⁶⁾ in der analytischen Praxis verwendet worden. Phenol, Resorcin, Phloroglucin, Pyrogallol geben dabei rosa oder rote, Hydrochinon, α und β -Naphthol blaue, Orzin und Salizylsäure rotviolette, Guajakol und Thymol violette Färbungen. Ebenso empfiehlt es sich, besonders für die toxikologische Analyse, die drei Trihalogenmethane CH_3I , CH_3Br , CH_3Cl und Chloral mit Hilfe der Phenolalkalireaktion nachzuweisen. Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Prozessen besitzen die Säuren keine dem Alkali einfluß korrespondierende Wirkung. Sie vermögen im Gegenteil die durch Alkalien hervorgerufene Färbung auszulöschen. Die Farbe kann jedoch durch überschüssiges Alkali vollständig wieder reaktiviert werden.

Vor Lambert hat schon Guareschi⁷⁾ darauf aufmerksam gemacht, daß sich schon Spuren von Phenolalkali dadurch zu erkennen geben, daß sie, mit Chloroform befeuchtet, einen roten, in verdünntem Alkohol mit karminroter Farbe löslichen Beschlag von Rosolsäure

¹⁾ Die Grenze der Empfindlichkeit liegt nach Weyl vor, wenn 5 cem einer 0,8%igen Kreatinidlösung angewandt werden.

²⁾ V. Arnold, Zeitschr. f. physiol. Chem. 49 (1906) 357

³⁾ Guareschi, Ann. Chim. farm. [4] 5, 195; Ber. d. chem. Ges., Ref. 21 (1888) 372.

⁴⁾ Bei Verwendung von Natriumkarbonat ist die Reaktion, entsprechend der geringen Hydroxylionenkonzentration, nur schwach.

⁵⁾ Für das Kreatinin existiert noch eine andere, empfindliche Farbenreaktion, diejenige von Jaffé, Zeitschr. f. physiol. Chem. 10 (1886) 399. Dieser Forscher empfiehlt, zu einer auf Kreatinin zu prüfenden Flüssigkeit etwas wäßrige Pikrinsäurelösung und einige Tropfen verdünnter Kali- oder Natronlauge hinzuzufügen. Ein Kreatinidgehalt verrät sich dann durch eine sofortige, mehr oder weniger intensive Rotfärbung. Die Reaktion tritt noch deutlich ein bei einer Verdünnung von 1:5000. Beim Ansäuern schlägt die Farbe in Gelb um.

⁶⁾ Lambert, L'union pharmaceutique 33 (1892) 17.

⁷⁾ Guareschi, Ber. d. chem. Ges. 5 (1872) 1055

liefern, und Lustgarten¹⁾ erhielt mit Resorzin dieselbe Reaktion, während Brenzkatechin und Hydrochinon sich indifferent verhielten. α - und β -Naphthol färben sich dagegen nach diesem Autor schön berlinerblau beim Erwärmen mit Chloroform oder festem Chloralhydrat auf 50° in starker Kalilauge. Beim Stehen wird die Lösung erst grün und dann braun. Auch mit Diazobenzolsulfosäure läßt sich, in Gegenwart von starkem Alkali, das Phenol durch den Eintritt einer Dunkelrotfärbung nachweisen, wie dies Penzoldt und E. Fischer²⁾ gezeigt haben.

Eine andersartige durch Hydroxylionen beschleunigte Substitution ist die Diazoreaktion von Petri³⁾. Man erhält dieselbe, wenn man eine Eiweiß- oder Peptonlösung mit Diazobenzolsulfosäure versetzt und alkalisch macht. Je nach ihrer Konzentration nimmt dann die Lösung eine orangegelbe bis braunrote Farbe an und liefert einen roten Schüttelschaum. Ohne Alkali färbt sich die Flüssigkeit nur schwach gelb. Ein Eiweißabkömmling ist es wahrscheinlich auch, der Träger der für die Harnanalyse so wichtigen Diazoreaktion von Ehrlich⁴⁾ ist, nach welcher gleiche Teile Harn und Sulfanilsäurereagens⁵⁾ vermischt und mit Ammoniak übersättigt werden, worauf bei positiver Reaktion Rotfärbung der Lösung und des Schüttelschaumes eintritt.

Der Einfluß des Hydroxylions auf Oxydations- bzw. Reduktionsreaktionen.

Wir stoßen damit auf die vom analytischen Standpunkt aus wichtigste katalytische Reaktionsbeschleunigung durch Hydroxylionen. Daß Substanzen in alkalischer Lösung eine raschere Oxydation erfahren, ist eine bekannte Tatsache. Der erforderliche Sauerstoff kann dabei der Luft entnommen werden oder einem über disponiblen Sauerstoff verfügenden Zusatz — einem Metalloxyd z. B. —, welches zu einem leichten Uebergang aus einer höheren in eine niedrige Oxydstufe befähigt ist.

Ferner sei hier angeführt, daß die Oxydation von Arsenoverbin-

¹⁾ Lustgarten, Monatsb. f. Chem. 3 (1882) 719.

²⁾ Penzoldt u. Fischer, Ber. d. chem. Ges. 16 (1888) 657

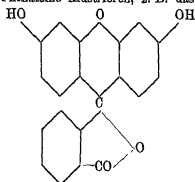
³⁾ Petri, Zeitschr. f. physiol. Chem. 8 (1884) 294.

⁴⁾ Ehrlich, Zeitschr. f. klin. Medizin 5 (1882) 285

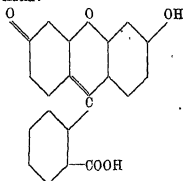
⁵⁾ Das Reagens wird unmittelbar vor dem Gebrauch hergestellt durch Vermischen von 1 ccm einer 1/4%igen Natriumnitritlösung mit 50 ccm einer Lösung, die im Liter 5 g Sulfanilsäure und 50 ccm Salzsäure enthält.

dungen zur Arsenstufe durch Chlor oder Brom in alkalischer Lösung besonders leicht vonstatten geht¹⁾, und ähnliche Verhältnisse bestehen für die Oxydation der Chromsalzlösungen durch die Halogene²⁾.

Man bringt die Oxydationsbeschleunigung in Alkaliegegenwart im allgemeinen mit der Bildung des Alkalisalzes in Zusammenhang, welches einer leichteren Oxydation zugänglich ist. Diese größere Reaktionsfähigkeit kann die Folge einer vermehrten Dissoziation bzw. einer gesteigerten Bildung eines reaktionsfähigeren Ions oder aber die Folge einer mit der Natriumsalzbildung Hand in Hand gehenden Umlagerung sein; denn einerseits wird angenommen, daß eine Reihe von Substanzen in alkalischer Lösung eine andere Konstitution besitzen als in Form der freien Verbindung, eine Eigentümlichkeit, die sich bei vielen Farbstoffen in der ungleichen Färbung in saurer und in alkalischer Lösung dokumentieren würde. Bei manchen Farbstoffen scheint die Entwicklung des Farbstoffcharakters in alkalischer Lösung mit dem Auftreten der chinoiden Struktur verknüpft zu sein, wie dies die Phthaleine illustrieren, z. B. das Fluoreszein:



Fluoreszein in saurer Lösung



Fluoreszein in alkalischer Lösung

Andererseits muß neben dem konstitutiv organischen der ionentheoretische Gesichtspunkt bei der Erklärung solcher Farbänderungen berücksichtigt werden, und häufig mag dieser letztere, nach welchem die Farbe dem einen Ion allein zukommt und sich daher je nach den Dissoziationsverhältnissen einer Farbstofflösung mehr oder weniger geltend macht, ohne Heranziehung konstitutiver Momente hinreichen, um die Erscheinungen eines Farbwechsels zu deuten. Doch besteht ein prinzipieller Gegensatz zwischen der konstitutiv organischen und der ionentheoreti-

¹⁾ de Koninck, Lehrb. d. qual. u. quant. chem. Analyse, Berlin 1904, S. 192. Verlag von Muckenberger. Siehe auch Wölbling, diese Sammlung, loc. cit. S. 29.

²⁾ Treadwell, Qualitative Analyse, 4. Aufl. 1906, S. 77, 78.

schen Auffassung im Grunde hier wohl überhaupt nicht, da man sich sehr gut vorstellen kann, daß nur das freie Farbstoffion chinoide Struktur besitzt, oder auch daß dieses Ion, welches je nach seiner elektrischen Ladung über eine oder mehr freie „Valenzen“ verfügt, diese in solcher Anordnung enthält, wie wir es durch das Bild der chinoiden Struktur ausdrücken, und daß es eben jene chinoide Struktur des Amons wäre, welche seine Reaktionsfähigkeit bedingt.

Analytisch wird ein solcher Farbwechsel verwertet beim Nachweis von Chrysophansäure (Dioxymethylenanthrachinon) $C_{13}H_{10}O_4$, Emodinen (Trioxymethylenanthrachinon, Tschirch)¹⁾ und Santonin farbstoff im Harn²⁾, da der nach Einnahme von Rheum, Senna oder Santonin gelbe oder grünlich-gelbe Harn durch Alkalien rot wird³⁾. Dabei zeigt sich der erste und der letztgenannte Farbstoff von ungleicher Empfindlichkeit gegenüber Hydroxylionen. Wie Munk⁴⁾ gefunden hat, wird der nach Verabfolgung von Rhabarberpräparaten chrysophansäurehaltige Harn schon durch kohlen saure Alkalien sofort rot, während sich der Santoninharn hierbei nur ganz allmählich rötet. Auch verschwindet, im Gegensatz zu der bleibenden Färbung bei Anwesenheit von Chrysophansäure⁵⁾, die durch Santonin bedingte Rötung nach 24—28 Stunden⁶⁾.

¹⁾ Tschirch empfiehlt, die Oxymethylenanthrachinonreaktion dadurch empfindlicher zu gestalten, daß man den Harn erst zur Spaltung der Paarlinge mit 1—2 Tropfen Kalilauge kocht, mit Salzsäure ansäuert, mit Aether extrahiert und den Auszug mit Ammoniak anschüttelt. Das Ammoniak nimmt kirsebrote Farbe an (Sahli, loc. cit. S 586).

²⁾ Lewin, Berl. klin. Wochenschr. 12 (1888) 1.

³⁾ Heller, Hellers Archiv 4 (1847) 2; Kletzinsky, Ebenda [2] 1, 186, 342; Rose, Vnchows Archiv 16 (1859) 288; Natta, Journ. med. de Bruxelles (1864) 56, Zeitschr. f. anal. Chem. 4 (1865) 494; G. Smith, Ebenda 10 (1871) 254, Zentralbl. f. d. med. Wissensch. (1870) 894; siehe auch Sahlis Lehrbuch, S. 484, 585.

⁴⁾ Munk, Zentralbl. f. d. med. Wissensch. (1878) 411; Vnchows Archiv 72 (1878) 186.

⁵⁾ Die Chrysophansäure kann zu Täuschungen führen bei Anstellung der Hellerschen Blutprobe, welche darauf beruht, daß beim Erwärmen eines Blutfarbstoff enthaltenden Urins mit Alkalilauge (5 Tropfen auf ein halbes Reagenzglas Harn) die ausfallenden Phosphate oder Karbonate das Hämatin mitreißen und infolgedessen als roter Niederschlag erscheinen. Die Entfärbung durch Essigsäure macht jedoch die Unterscheidung des Chrysophansäureniederschlags vom Hämatinniederschlag möglich (Sahli, S. 501).

⁶⁾ Nur bei Santonin läßt sich der Farbstoff durch Amylalkohol in Lösung bringen.

1. Oxydationen durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Basen.

Was nun die Oxydation in alkalischer Lösung betrifft, so hat schon 1831 Heß¹⁾ die Beobachtung gemacht, daß eine Lösung von Kaliumhydroxyd in Alkohol an der Luft Sauerstoff absorbiert, wobei eine harzige Materie entsteht, welche die Flüssigkeit dunkelbraun färbt²⁾.

Eine besonders hohe Absorptionskraft für Sauerstoff und dementsprechend eine starke Oxydationsfähigkeit besitzt das alkalische Pyrogallol³⁾. Diese von Döbereiner entdeckte Eigentümlichkeit ist zuerst von Liebig praktisch ausgenutzt worden. Als Sauerstoff absorbierendes Mittel hat sich seither die alkalische Pyrogallollösung der weitgehendsten Anwendung erfreut, da sie, wie Weyl und Zeitler⁴⁾ betonen, imstande ist, den Sauerstoff aus bewegter Luft fast vollständig zu absorbieren⁵⁾. Die Kalilauge darf jedoch nicht zu konzentriert sein, da sonst zu wenig Sauerstoff absorbiert wird. Das Maximum der Absorptionsfähigkeit wird nach den genannten Autoren erreicht, wenn 0,25 g Pyrogallol in 10 ccm Kalilauge vom spez. Gew. 1,050 gelöst werden.

Auf einer beschleunigten Oxydation beruht ferner auch die Dunkelfärbung, welche Harne bei Alkalizusatz annehmen, wenn sie Brenzkatechin, Hydrochinon, Gallussäure, Tannin, Uroleuzinsäure⁶⁾ (Hydrochinonmilchsäure) oder Homogentisinsäure (Hydrochinonessigsäure, Alkapton) enthalten⁷⁾, was für die Harnanalyse in Betracht kommt.

¹⁾ Heß, Bull. des sciences chim., Juni 1831.

²⁾ Berzelius, Lehrbuch 3 (1831) 992, bemerkt hierzu, daß man die Entstehung von Essigsäure und Kohlensäure annehme, und Connel, Edinb. new philos. Journ., April (1833) 281, stellt die Bildung von Essigsäure und Ameisensäure bei der Oxydation des Alkohols in alkalischer Lösung fest.

³⁾ Berthelot, Ann. Chim. Physique [7] 15 (1898) 294.

⁴⁾ Weyl u. Zeitler, Ann. Chem. 205 (1880) 255.

⁵⁾ Clowes, Zeitschr. f. anal. Chem. 36 (1897) 504, hat freilich darauf hingewiesen, daß unter Umständen, z. B. bei der Analyse des Bringases, die genaue Bestimmung des Sauerstoffs in Gasgemengen mittels Absorption durch alkalische Pyrogallollösung beeinflusst wird durch die Entwicklung von Kohlenoxyd. Vor der Ablesung muß man daher das aus dem Pyrogallol stammende Kohlenoxyd durch Absorption mit Kupferchlorurlösung entfernen (vgl. auch Pfeiffer).

⁶⁾ Neubauer u. Vogel, Analyse des Harns 1890, S. 88, 89, 152, 154.

⁷⁾ Baumann u. Wolkow, Zeitschr. f. physiol. Chem. 15 (1891) 228; Baumann, Ebenda 16 (1891) 228; Erich Meyer, Archiv f. klin. Medizin 70 (1901) 448; siehe weitere Literatur über Alkaptonurie im *Allg. Teil*, S. 542.

Die durch Hydroxylionen bedingte Beschleunigung der Zuckeroxydation vermittelt Luftsauerstoff. Unter allen durch Alkali beschleunigten Reaktionen kommt aber keiner eine solche praktische Bedeutung zu wie der Zuckeroxydation. Es ist das Verdienst von Moore¹⁾ und Heller²⁾, die Zersetzung, welche der Traubenzucker beim Erwärmen mit Kalilauge oder Natronlauge erleidet, zum Nachweis der Glukose³⁾ in die analytische Praxis eingeführt zu haben. Die Intensität der auftretenden Gelb- bis Dunkelbraunfärbung wird stark durch die Menge des vorhandenen Zuckers sowie durch die Quantität und Stärke der verwendeten Base bestimmt.

Daß die Rolle des Alkalis bei dieser Reaktion eine im wesentlichen katalytische ist, darf mit großer Wahrscheinlichkeit angenommen werden. Nach Bendix und Bickel⁴⁾ soll das Alkali hierbei direkt als Sauerstoffüberträger wirken, was jedoch weniger einleuchtend erscheint, als die Annahme einer primär umlagernden Funktion der Hydroxylionen in der Weise, wie dies schon früher auseinandergesetzt wurde⁵⁾.

Nur kurz sei hier nochmals an die bedeutungsvollen Arbeiten von Lobry de Bruyn und van Ekenstein⁶⁾ erinnert, welche die wechselseitige Umlagerung der drei Hexosen, Glukose, Fruktose und Mannose, dargetan und die Beschleunigung der Einstellung des Gleichgewichts in Gegenwart von Hydroxylionen erwiesen haben. Wird das Gleichgewicht durch den Abbau eines dieser Zucker fortwährend gestört, so muß die Reaktion nach dem Massenwirkungsgesetz vollständig unter Bildung dieses Zuckers — in Praxi ist es die Fruktose — verlaufen. Die Beschleunigung der Umlagerung ist demnach mit der Beschleunigung des Zuckerabbaus innerlich verknüpft. Eine vorausgehende Umlagerung wird auch sehr gut der Tatsache gerecht, daß verschiedene Zucker zu den gleichen Abbauprodukten führen, sie steht ferner in Einklang damit, daß der Invertzucker, wie Jolles⁷⁾ gezeigt hat,

¹⁾ Moore, *Lancet* 2 (1844) 26.

²⁾ Heller, *Hellers Archiv* 1 (1844) 212, 292, 4 (1847) 310.

³⁾ Muzin gibt die gelbe Reaktion.

⁴⁾ Bendix u. Bickel, *Zeitschr. f. klin. Medizin* 48 (1908) 79, *Deutsche med. Wochenschr.* 28 (1902) 3, 186.

⁵⁾ Siehe das Kapitel: Definition und Gesetze der Katalyse im *Allg. Teil*, S. 202.

⁶⁾ Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, *Rec. trav. chim. Pays-Bas* 14 (1895) 156, 203, 16 (1897) 262; *Ber. d. chem. Ges.* 28 (1895) 3078, *Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerind.* 45 (1895) 949, 1090, 47 (1897) 1026.

⁷⁾ Jolles, *Biochem. Zeitschr.* 36 (1911) 389.

bei der Oxydation in alkalischer Lösung und Wasserstoffperoxyd Gegenwart zunächst rechtsdrehend wird, denn der Dextroseanteil erfordert zu seiner Umlagerung in Lavulose eine gewisse Zeit, während der Lavuloseanteil rasch weiter zerfällt. Rohrzucker ist demgegenüber zu keinerlei Umlagerung und Spaltung geneigt, was sich in der Konstanz der Drehung und der nur spurenweisen Säurebildung äußert; es ist dieses Verhalten von Jolles¹⁾ als Grundlage einer ingenieösen quantitativen Bestimmungsmethode des Rohrzuckers²⁾ in Gegenwart anderer Zucker benutzt worden, und zwar hat Jolles durch $\frac{3}{4}$ stündiges Erhitzen in der Lintnerschen Druckflasche oder durch $\frac{3}{4}$ stündiges Kochen am Rückflußkühler, wie vor allem durch 24stündiges Stehen bei 37° in der gleich wie bei den beiden anderen Bestimmungsarten von Jolles $\frac{1}{10}$ -normalen alkalischen Lösung gute Resultate erhalten. Den Nachteil, daß die Quantität der außer Rohrzucker vorhandenen Zuckerarten bei dieser Vorschrift 1—2 % nicht übersteigen darf, so daß meist in stark verdünnten Lösungen gearbeitet werden muß, vermeidet eine später von Jolles³⁾ angegebene Modifikation seines Verfahrens, nach welcher bis 10%ige Zuckerlösungen durch 24stündige Behandlung mit $\frac{1}{10}$ -normaler Natronlauge bei 37° verarbeitet werden können.

Bardach und Silberstein⁴⁾ sind bei ihrer Nachprüfung der Methode von Jolles im allgemeinen ebenfalls zu brauchbaren Resultaten gelangt. Doch betonen die letztgenannten Forscher eine Störung durch vorhandene Dextrose, da dieselbe unter dem Einfluß der Lauge schwach linksdrehend wird, und v. Fellenberg⁵⁾ stellte dieselbe Eigentümlichkeit für Dextrin fest, welches nach der Vorschrift von Jolles behandelt, eine Drehung von 0,25° zeigt. Auch hat Nowak⁶⁾, welcher die Methode von Jolles zur Bestimmung des Rohrzuckers in kondensierter Milch angewandt hat, darauf hingewiesen, daß eine Differenz von nur $\frac{1}{100}^0$ den beträchtlichen Fehler von

¹⁾ Jolles, Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wiss. zu Wien, math.-naturw. Kl. 119, Abt. IIb (1910), Juliheft (Sep.); Oesterr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. 39 (1910), Heft 5 (Sep.); Vortrag, gehalten auf dem 11. internat. Kongr. f. Hygiene und Ernährung, Brüssel 1910, Oktober (Sonderabdruck aus den Ber. d. pharm. Ges.); Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 20 (1910) 631.

²⁾ Die Raffinose verhält sich der Saccharose analog.

³⁾ Jolles, Zeitschr. f. angew. Chem. 25 (1912) 1999.

⁴⁾ Bardach u. Silberstein, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 21 (1911) 540.

⁵⁾ v. Fellenberg, Mitteil. a. d. Gebiet d. Lebensmitteluntersuchung u. Hygiene 3 (1912) 328.

⁶⁾ Nowak, Zeitschr. f. anal. Chem. 25 (1912) 610.

0,375 % ausmacht¹⁾. v. Fellenberg (loc. cit.), der die Methode — sorgfältigste Arbeitsweise vorausgesetzt — nur in den Fällen als genau betrachtet, wo die Rohrzuckerquantität gegenüber den anderen Zuckern stark in den Vordergrund tritt, hat daher versucht, die optische Methode von Jolles durch ein entsprechendes chemisches Verfahren zu ergänzen, von dem Gedanken ausgehend, daß mit der Zuckerzerstörung durch die Laugenbehandlung auch ein Verlust des Reduktionsvermögens einhergehen müßte. Obschon dies nur unvollkommen zutrifft, gelingt es durch Ausfällung der aus den Zuckern entstandenen, noch schwach reduzierenden Säuren²⁾ eine Fehlerquelle von dieser Seite zu eliminieren, und auch die geringe Reduktion der restierenden Saccharose fällt außer Betracht bei der Bestimmung des Reduktionsvermögens vor und nach der Inversion, wie sie v. Fellenberg zur Ermittlung der Saccharose empfiehlt. Die Inversion wird mit starker Salzsäure ausgeführt und danach das Reduktionsvermögen nach Allihn (siehe im folgenden) bestimmt.

Lediglich dem qualitativen Rohrzuckernachweis in Gegenwart anderer Zucker dient das auf dem nämlichen Prinzip wie die Methode von Jolles beruhende Verfahren, welches Rothenfußer³⁾ empfohlen

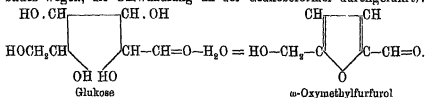
¹⁾ Es fällt dieser Umstand um so mehr ins Gewicht, als häufig bei der Behandlung mit Alkali gefärbte Lösungen resultieren, welche die Genauigkeit der polarimetrischen Ablesung sehr erschweren. Doch ist es Jolles, Verhandl. d. Ges. deutscher Naturforscher u. Ärzte [2] 2. Teil, 1. Hälfte, 1918, S. 182, durch Heranziehen eines von Neuberg u. Migaku Ichida, Zeitschr. d. Vereins deutscher Zuckerind. 61, 671, für Melasseuntersuchungen ausgearbeiteten Verfahrens gelungen, farblose Lösungen zu erhalten. Jolles empfiehlt, dementsprechend ein abgemessenes Volumen der Zuckerlösung zu neutralisieren, mit $\frac{1}{2}$ -normaler Lauge bei 37° zu behandeln, danach verdünnte Essigsäure hinzuzufügen, mit 50%iger Merkuriazetatlösung so lange zu versetzen, als ein Niederschlag entsteht und danach das Gesamtvolumen genau abzulesen. Hierauf wird filtriert und ein aliquoter Teil des Filtrats so lange mit 25%iger Phosphorwolframsäure versetzt, als noch ein Niederschlag entsteht, worauf abgelesen, filtriert und polarisiert wird, wobei die Verdünnung durch die Merkuriazetatlösung und die Phosphorwolframsäure berücksichtigt werden muß. Ist keine Raffinose vorhanden, die sich wie Rohrzucker verhält, so entspricht der gefundene Wert dem Saccharosegehalt der Lösung (Süßwein, Sirup usw.).

²⁾ Jolles, Verhandl. d. Ges. deutscher Naturforscher u. Ärzte [2] 2 (1912) 477, hat durch Behandlung mit Wasserstoffperoxyd nicht nur aus Maltose, sondern auch aus Saccharose eine die Naphtoresorzinreaktion gebende Säure erhalten und dieselbe als Glykuronsäure identifiziert. Er ist der Ansicht, daß diese Reaktion den Weg weist für den physiologischen Zuckerabbau, wo die Rolle des Wasserstoffperoxyds durch Oxydasen übernommen werde.

³⁾ Rothenfußer, Verhandl. d. Ges. deutscher Naturforscher u. Ärzte, 2. Teil, 1. Hälfte, 1918, S. 134.

hat. Als Base, welche alle Zucker mit Ausnahme der Saccharose und der Raffinose abbaut, verwendet Rothenfußer Barythydrat, da dasselbe auch in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd die beiden erwähnten Zucker kaum anzugreifen vermag, während die unter den Versuchsbedingungen ¹⁾ zur Peroxybildung befähigten Alkalien keineswegs indifferent gegenüber den restierenden Zuckern sind.

Die Saccharose wird dann durch die Blaufärbung mit dem Rothenfußerschen Diphenylaminoessigsalzsäurereagens ²⁾ nachgewiesen, dessen Wirkung als die Aufeinanderfolge dreier Prozesse zu betrachten ist. Zunächst wird der Rohrzucker invertiert. Danach spalten die entstandenen Hexosen Wasser ab unter Bildung des ω -Oxymethylfurfurals. (Obschon nach van Ekenstein und Blanksma ³⁾ an dieser Reaktion die Fruktose mit 20—25 %, die Glukose dagegen nur mit 1 % beteiligt ist, wurde im folgenden doch, des einfacheren Formelbildes wegen, die Umwandlung an der Glukoseformel durchgeführt):



Dieses Furfural ist es dann, welches mit dem Diphenylamin oder auch einem der anderen zur Reaktion mit dem Furfural ⁴⁾ unter Farb-

¹⁾ Nach Rothenfußers Vorschrift wurden 6 g Bariumhydroxyd in 25 ccm heißem Wasser gelöst und das nämliche Volumen einer 8 %igen Wasserstoffperoxydlösung unter Umschwenken hinzugefügt, wobei ein gelblich-weißer Niederschlag von Bariumperoxydhydrat entsteht. Zu diesem Gemisch werden in einer Nickelachale von 10 cm Durchmesser 5 ccm der auf Saccharose zu prüfenden Flüssigkeit gesetzt und das Reaktionsgemisch auf ein kochendes Wasserbad verbracht. Besonders anfangs muß der Niederschlag öfters umgerührt werden. Ist nach 5 Minuten noch eine schwache Gelbfärbung vorhanden, so wird bis zur völligen Entfärbung Wasserstoffperoxyd portionenweise zur Vermeidung eines großen Ueberschusses zugefügt und nach 20 Minuten filtriert. 5 ccm des Filtrates werden mit der gleichen Menge des Diphenylaminreagens während 7—8 Minuten im kochenden Wasserbad sich selbst überlassen. Noch 0,1—0,2 % Rohrzucker sollen sich nach dieser Zeit durch eine deutliche Blaufärbung der Flüssigkeit zu erkennen geben. Die Färbung nimmt mit steigendem Rohrzuckergehalt zu und ist bei $\frac{1}{2}$ % schon sehr intensiv.

²⁾ 20 ccm 10 %ige alkoholische Diphenylaminlösung + 80 ccm Eisessig + 120 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19)

³⁾ van Ekenstein u. Blanksma, Ber. d. chem. Ges. 43 (1910) 2855

⁴⁾ Siehe näheres über die Furfuralreaktionen im Kapitel: „Katalyse durch H⁺-Ionen“

stoffbildung befähigten Körper die charakteristische Farbenreaktion gibt¹⁾. Der wunde Punkt dieses interessanten Verfahrens steckt in der mangelnden Spezifität des zugrunde liegenden Prozesses. Handelt es sich doch, wie Schaffer (loc. cit.) nachdrücklich hervorgehoben hat, keineswegs um eine spezifische Saccharosereaktion, sondern vielmehr um eine solche, die der Rohrzucker mit allen direkt oder indirekt in Oxy-methylfurfural überführbaren Zuckern teilt. Schaffer und Philippe sind denn auch bei ihrer auf 74 Weine sich erstreckenden Prüfung der Methode für die Praxis der Weinbeurteilung zu einem durchaus negativen Resultat gelangt. Ein positiver Ausfall ist aus dem angeführten Grunde für Rohrzucker nicht beweisend und ein negativer Ausfall, der nach dieser Untersuchung die Regel bildet, kann ebenso wenig als Beweis für das ursprüngliche Fehlen dieses Zuckers betrachtet werden; da den meisten Weinen bis zu ihrer Untersuchung Zeit genug bleibt, zugesetzten Rohrzucker zu invertieren und zu verwischen. Allerdings beziehen sich die sehr bemerkenswerten Ausführungen von Schaffer und Philippe nicht auf die soeben hier erörterte Methode Rothenfußers, sondern auf eine von demselben Forscher²⁾ früher angegebene, bei welchem die dem Rohrzucker beigemengten anderen Zucker nicht durch Alkalizerstörung wie hier, sondern durch Ausfällung mit ammoniakalischem Bleisig (eventuell unter Zusatz einer Lösung von Kasein in verdünntem Ammoniak) eliminiert werden. Dieser Unterschied in der ersten Phase des Prozesses kommt aber für die von Schaffer geäußerten Bedenken nicht in Betracht, da sich dieselben nur auf die zweite bei beiden Verfahren identische Diphenylamminachweismethode der Saccharose beziehen.

Mit der weiter oben erörterten Annahme einer Umlagerung stimmt endlich auch die Tatsache, daß hier, wie bei den meisten der bisher besprochenen Reaktionen, Säuren eine analoge Wirkung zu erzielen scheinen.

Schon Milagouti³⁾ hat die Umwandlung des Zuckers in Humussaure unter dem Einfluß sämtlicher Säuren festgestellt, und v. Udránszky⁴⁾ hat die Bildung huminartiger Körper bei der Be-

¹⁾ Phenol, Resorcin, Orzin, Phloroglucin, Pyrogallol, die Naphtole [siehe Rothenfuß, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm 18 (1909) 185, 261; Schaffer u. Philippe, Mittell. aus d. Gebiet d. Lebensmitteluntersuchung und Hygiene 1 (1910) 808; Schaffer, siehe Ber. über d. Jahresversamml. d. schweiz. Vereins analyt. Chemiker, Ebenda 1 (1910) 294].

²⁾ Rothenfuß, loc. cit. vorige Fußnote

³⁾ Milagouti, Journ. f. prakt. Chem 5 (1885) 479.

⁴⁾ v. Udránszky, Zeitschr. f. physiol. Chem. 12 (1888) 51

handlung des Hains mit Säuren einer Zersetzung der Kohlenhydrate zugeschrieben. Andererseits sind humusartige Substanzen auch bei der Alkalizersetzung des Zuckers aufgefunden worden und es ist sehr wohl möglich, daß die mit der Zuckerzerstörung durch Alkalien einhergehende Bräunung durch Huminkörper bedingt ist¹⁾. Noch auffallender geht die Analogie der beiden Zersetzungsarten aus den neuesten Arbeiten hervor, da Ost und Brodtkorb²⁾ bei der Traubenzuckerspaltung mittels verdünnter Schwefelsäure in sehr glatter Reaktion neben Lävulinsäure und Wasser Ameisensäure erhielten, während Jolles³⁾ bei der Zuckerzersetzung im alkalischen Medium⁴⁾, die er durch Zusatz von Wasserstoffperoxyd oder Silberoxyd noch zu steigern vermochte, vorwiegend Ameisensäure⁵⁾ feststellte. Da auch die Huminsubstanzen saurer Natur sind, so veranlassen sie eine Bindung der katalysierenden Hydroxylionen, die zu einer völligen Neutralisation der Flüssigkeit und damit zu einem Sistieren der Reaktion führen kann, wenn die Konzentration der Hydroxylionen eine geringe ist⁶⁾.

¹⁾ Außerdem ist in dem braunen Produkt Azetol $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2(\text{OH})$ enthalten, welche Substanz nach Emmerling u. Loges, *Pflügers Archiv* 24 (1881) 184; *Ber. d. chem. Ges.* 16 (1888) 837; siehe über Azetol auch Scheibler, *Ebenda* 13 (1880) 2813, identisch ist mit dem Kupferhydroxyd in alkalischer Lösung reduzierenden Stoff, welchen Kühne, *Lehrb. d. physiol. Chem.*, 1868, S. 518, sowie Worm-Müller u. Hagen, *Pflügers Archiv* 22 (1880) 391, aus Traubenzucker und verdünnten Laugen erhalten haben. Bei der Oxydation mit Kupferoxyd entsteht aus dem Azetol nach Breuer u. Zincke, *Ber. d. chem. Ges.* 13 (1880) 637, Gährungsamidsäure

$\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2 = \text{CH}_3\text{—C}(\text{OH})=\text{CH}_2 + \text{O}_2 + \text{HOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{—CH}(\text{OH})\text{—COOH} + \text{H}_2\text{O}$,
welch letztere, wie im Kapitel. Definition und Gesetze der Katalyse (*Allg. Teil*, S. 200, 202) erwähnt wurde, bei den Zuckergärungen von großer Wichtigkeit ist. Auch das dem Azetol zugrunde liegende Azeton ist von Rochleder u. Kawalier, *Journ. f. prakt. Chem.* 94 (1865) 408, bei der Zuckerzersetzung aufgefunden worden, sowie außerdem das Brenzkatechin [Hoppe-Seyler, *Tübinger Untersuch.* (1871) 586; Gautier, *Bull. Soc. Chim. Paris* [2] 31 (1879) 530], die Saccharinsäure [Peligot, *Compt. rend.* 89 (1879) 918, 90 (1880) 1141, *Ber. d. chem. Ges.* 13 (1880) 196, 1864, Kiliani, *Ebenda* 15 (1882) 701] und andere Körper.

²⁾ Ost u. Brodtkorb, *Chem.-Ztg.* 35 (1911) 2125; siehe auch Ost u. Wilkening, *Ebenda* 34 (1910) 461.

³⁾ Jolles, *Biochem. Zeitschr.* 29 (1910) 152.

⁴⁾ Siehe auch Boselli, *Compt. rend.* 152 (1911) 874, 602, der die Oxydation von Traubenzucker und Ferrosulfat in alkalischer Lösung studiert und gefunden hat, daß die Oxydationsgeschwindigkeit ungefähr mit der dritten Potenz der Kalilaugekonzentration zunimmt.

⁵⁾ Außerdem fand Jolles Alkohol, Azetaldehyd, Essigsäure und Milchsäure.

⁶⁾ Man kann die Zuckerzersetzung als eine negative Autokatalyse betrachten,

Um zu der Moore-Hellerschen Probe zurückzukehren, so kommt deren praktische Anwendung hauptsächlich für die Harnanalyse in Betracht. Nach Rosenfelds¹⁾ vergleichender Prüfung der Empfindlichkeit der verschiedenen Zuckerreaktionen des Harns soll die Moore-Hellersche Probe zwar schon bei 0,5 % versagen; nichtsdestoweniger ist dieselbe für die Praxis nachgewiesenermaßen hinreichend empfindlich. Sahli²⁾ sagt über dieselbe: „Die Reaktion ist nur dann für Zucker charakteristisch, wenn die Färbung dunkelbraun oder wenigstens intensiv braungelb, am verdünnten Urin intensiv rein gelb wird. Im übrigen ist die Probe sehr brauchbar und ziemlich empfindlich, da sie auch noch am stark verdünnten diabetischen Urin ein charakteristisches Resultat gibt.“ Zugunsten der Reaktion dürfte ferner angeführt werden, daß dieselbe weit weniger durch Hemmungskörper in Mitleidenschaft gezogen wird wie die gewöhnlichen Reduktionsproben, bei denen der Ausfall von der Konzentration des Harns und seinen spezifischen Eigentümlichkeiten in hohem Grade abhängt und gegenüber dem Verhalten reiner Zuckerlösungen, was zeitlicher Eintritt und Verlauf sowie die Färbung des Niederschlags betrifft, sehr erhebliche Abweichungen zeigt³⁾. Um den Traubenzucker von ähnlichen Stoffen zu unterscheiden, ist jedoch die Mooresche Reaktion so wenig geeignet wie die Reduktionsproben, da nach Sollmann⁴⁾ auch Fruktose, Maltose, Laktose, Xylose, verschiedene Gummipflanzen und Aldehyde die Braunfärbung zu geben vermögen.

Nachweis des Traubenzuckers im Harn nach Moore-Heller. Man kocht den mit $\frac{1}{2}$ seiner Menge mit Kalil- oder Natronlauge versetzten Harn, wobei in Gegenwart größerer Zuckermengen eine tiefe Braunung der Flüssigkeit stattfindet. Die Ausführung einer Kontrollprobe mit normalem Harn, sowie bei zweifelhafter Reaktion auch mit verdünntem Urin, ist anzuraten. Auch wird die Sicherheit noch mehr erhöht durch den Nachweis eines Geruchs nach verbranntem Zucker beim vorsichtigen Zusatz von Schwefelsäure bis zur sauren Reaktion bei der mit Kalilauge erhitzten und wieder erkalteten Probe.

Auf dem nämlichen Prinzip beruht das von Bendix und Schittenhelm⁵⁾ zur quantitativen Zuckerbestimmung im Harn eingeführte Chromosachar-

bei der die katalysierenden Hydroxylionen durch ein Produkt der Reaktion in einem sekundären Prozeß verbraucht werden

¹⁾ Rosenfeld, Deutsche med. Wochenschr. 14 (1888) 451, 479.

²⁾ Sahli, Lehrb. d. klin. Untersuchungsmethoden, 4. Aufl. 1905, S. 513.

³⁾ Siehe Woker u. Belencki, Archiv f. d. ges. Physiol. 135 (1913) 45.

⁴⁾ Sollmann, Amer. Journ. Pharm. 83 (1911) 176.

⁵⁾ Bendix u. Schittenhelm, Münch. med. Wochenschr. 53 (1906)

metall „Rapid“, das nach Kerckhoff¹⁾, soweit es sich um Traubenzucker handelt²⁾, zuverlässige Resultate liefert

Die Bestimmung von Milchsucker mittels Alkalien. Gleich dem Traubenzucker läßt sich auch der Milchsucker durch die Braunfärbung beim Kochen mit Alkalilauge ermitteln³⁾. Wie Barfoed in seiner qualitativen Analyse der organischen Verbindungen angibt, macht sich hier wie dort, neben der Gelbbraun- oder Dunkelbraunfärbung, der typische Karamelgeruch geltend. Es ist denn auch dieses Verhalten des Milchsuckers von Vogel⁴⁾, Paschutin⁵⁾ und Gscheidlen⁶⁾ zur kolorimetrischen und spektroskopischen Milchsuckerbestimmung herangezogen worden.

Die zur kolorimetrischen Bestimmung des Milchsuckers notwendige Normallösung wird nach Gscheidlen in der Weise hergestellt, daß man eine 4—5%ige Milchsuckerlösung mit dem gleichen Volumen 20%iger Natronlauge verdünnt und 2—3 Minuten kocht⁷⁾. In gleicher Weise werden 10 ccm der auf ihren Milchsuckergehalt zu untersuchenden Milch mit 10 ccm 20%iger Natronlauge versetzt, gleich lang wie die Normallösung gekocht und filtriert. Je 1 ccm der Normallösung und der Untersuchungsflüssigkeit werden nun in ein planparalleles Glasstäbchen abgemessen, durch Zusatz von je 4 ccm Wasser verdünnt und die Farbintensität beider Flüssigkeiten miteinander verglichen. Sind die Nuancen nicht zufällig schon identisch, so wird der dunkleren Probe so viel Wasser zugesetzt, bis Farbgleichheit erreicht ist. Die Menge des zugesetzten Wassers erlaubt dann den Milchsuckergehalt der zu Untersuchung vorliegenden Milch zu berechnen. Die Methode ist so empfindlich, daß man noch eine sehr deutliche Intensitätsdifferenz wahrnimmt, die einige Kubikzentimeter Wasser zur Ausgleichung erfordert, wenn der Milchsuckergehalt der Analysenflüssigkeit von dem der Normallösung pro Kubikzentimeter um 0,001 g abweicht.

Statt der in den angegebenen Weise hergestellten Normallösung, die sich natürlich wegen der weiter fortschreitenden Zersetzung nicht aufbewahren läßt, bedient man sich bequemer ein für allemal eines gelben Glases, dessen Farbenton der Nuance gleichkommt, welche eine mit Natronlauge während einer bestimmten Zeit gekochte Milch von bekanntem Zuckergehalt in 1 ccm dicker Schicht besitzt. Hat man auf Farbgleichheit eingestellt, so ist der Prozentgehalt der zur Analyse kommenden Milch: $x = 2(n + 1)y$, wenn n die Anzahl Kubikzentimeter Wasser, welche zur Herstellung der Farbgleichheit notwendig sind, und y den Prozent-

¹⁾ Kerckhoff, Inaug.-Dissert., Göttingen 1906.

²⁾ Andere Zucker, wie Milchsucker, können dagegen mit Hilfe dieses Apparates nicht exakt genug bestimmt werden.

³⁾ Siehe über die Einwirkung von Natronlauge auf Invertzucker, Dextrose und Milchsucker auch Urech, Ber. d. chem. Ges. 17 (1884) 1543, welcher die Beschleunigung der Reduktion durch Natronlauge und Kalilauge hervorhebt.

⁴⁾ Vogel, Archiv f. wissensch. Heilk. 1 (1865) 257.

⁵⁾ Paschutin, Archiv f. Anat., Physiol. u. wissensch. Medizin (1871) 816.

⁶⁾ Gscheidlen, Archiv d. Physiol. 16 (1880) 131.

⁷⁾ Man kann auch Milch, deren Zuckergehalt mit Fehlingscher Lösung nach der Abscheidung der Eiweißkörper genau ermittelt ist, mit derselben Menge Natronlauge während 2—3 Minuten kochen und durch Asbest filtrieren.

gehalt der Vergleichslösung angibt, auf deren Nuance die Färbung der Glasplatte eingestellt ist. Gescheidlen mußte z. B. bei einem Versuch zu 1 cm der in der angegebenen Weise mit Natronlauge gekochten Milch 6 cm Wasser zusetzen, bis die Gelbfärbung mit jener der Glasplatte übereinstimmte. Diese Färbung entspricht einem Zuckergehalt von 0,807%. Es war demnach der prozentische Milchzuckergehalt der analysierten Milch = $2(6 + 1) 0,807 = 4,298\%$

Die Übereinstimmung mit der Fehlingschen Methode ist nach Gescheidlen eine sehr gute.

Zur Bestimmung des Zuckergehaltes der mit Natronlauge gekochten Milch nach dem Verfahren von Vierordt¹⁾ mit Hilfe des Spektralapparates maß in erster Linie der Extinktionskoeffizient sowie das Absorptionsverhältnis einer mit Natronlauge behandelten Normallösung (Milch) von bestimmtem Milchzuckergehalt festgestellt werden.

Ist dies einmal geschehen, so kann man aus dem bei einer bestimmten Milch nach der Natronlaugebehandlung ermittelten Extinktionskoeffizienten den unbekannten Milchzuckergehalt aus der Formel.

$$x = A \cdot a$$

berechnen, wenn A das Absorptionsverhältnis und a den Extinktionskoeffizienten bedeutet. Die Bestimmungen werden in Gln ausgeführt.

Bei dem genannten Verfahren wird Natronlauge verwendet.

Ähnlich, jedoch bedeutend schwächer, wirken auch die kohlensäuren Alkalien, während das Ammoniak mit Milchzucker und Maltose eine charakteristische Rotfärbung²⁾ gibt, die Wohlk³⁾ zur Unterscheidung dieser beiden Bienen von den übrigen Zuckern empfiehlt, welche bei der Natronbehandlung gelbliche bis bräunliche Töne geben. Sind Milchzucker oder Maltose in nicht zu geringer Menge vorhanden, so daß deren Färbung durch die der anderen Zucker verdeckt wird, so kann man dank dieser Färbereaktion Milchzucker sowohl als Maltose in Zuckergemischen auffinden⁴⁾.

Es ist jedoch zu beachten, daß ein negativer Ausfall der Probe auch bei beträchtlichen Milchzucker- oder Maltosemengen vorkommen kann, wenn Substanzen, wie Kaliumbitartrat, zitronensaures Natrium, sowie Oxalat, Sulfat und Chlorid des Ammoniums zugegen sind, welche das Auftreten der Rotfärbung stören oder ganz verhindern können. Bisweilen tritt dieselbe noch nachträglich beim längeren Stehen auf. Auch das Ammoniak selbst scheint zu den die Rotfärbung hemmenden Substanzen zu gehören, da die Veränderung der Zuckerlösung, welche beim Erhitzen mit Ammoniak stattfindet, erst nach dem Verdampfen

¹⁾ Vierordt Die Anwendung des Spektralapparates zur Photometrie, 1878, S. 26.

²⁾ van Leent, Einige Untersuchungen über Milchzucker, Galaktose und ihre Ammoniakverbindungen, Haag 1894, S. 20, hat schon früher in einem vereinzelten Fall die Rotfärbung beobachtet, während Thénard, Compt. rend 52 (1861) 444, beim Erhitzen mit Ammoniak im geschlossenen Rohr nur eine Bräunung konstatieren konnte.

³⁾ Wohlk, Zeitschr. f. anal. Chem. 43 (1904) 670.

⁴⁾ Wohlk macht besonders auf die Verwendung der Reaktion zum Nachweis der Reversibilität der fermentativen Maltosespaltung aufmerksam.

des letzteren sichtbar wird. Wöhlik gibt daher in seiner Vorschrift an, ca. 0,7 g Milchzucker in ungefähr 10 cem 10%igem Ammoniak in einem schmalen Reagenzglas zu lösen und dieses hierauf in ein Wasserbad zu stellen, das gerade zu kochen aufgehört hat, wodurch das Ammoniak ausgetrieben wird. Nach 15 bis 20 Minuten tritt dann die charakteristische krapprote Färbung¹⁾ auf.

Es ist diese Reaktion von Wöhlik auch zur quantitativen Bestimmung des Milchzuckers in der Milch empfohlen worden, indem man dieselbe statt mit dem gleichen Volumen 20%iger Natronlauge wie bei dem Verfahren von Gscheidlen mit dem gleichen Volumen 20%iger Ammoniaklösung erhitzt.

2. Oxydationen durch sauerstoffabgebende Körper in Gegenwart von Basen.

Die durch Hydroxylionen bedingte Beschleunigung der Zuckeroxydation vermittelt eines nichtmetallischen Zusatzes. Bei den im vorigen besprochenen Reaktionen gibt sich die durch Alkali beschleunigte Zuckerzersetzung direkt durch eine Farbenveränderung kund.

Demgegenüber stehen nun eine Reihe anderer qualitativer und quantitativer Zuckerbestimmungsmethoden, bei denen die durch die Zuckerzersetzung bedingte Reduktionswirkung den Farbwechsel eines zugewetzten Körpers zur Folge hat. Als Indikatoren dieser Art haben sowohl organische wie anorganische Substanzen die mannigfaltigste Anwendung gefunden.

Das Prinzip der Ueberführung eines Farbstoffs in seine Leukoverbindung durch Traubenzucker wurde von Crismer²⁾ in die Harnanalyse eingeführt, indem er sich der Gelbfärbung der roten alkalischen Lösung des Safranins durch Glukose beim Erhitzen bediente³⁾, welche Reaktion in der Folge auch Curtmann⁴⁾ empfohlen hat.

Des weiteren hat Johnson⁵⁾ auf den Farbwechsel von Gelb zu Rot, den die Pikrinsäure infolge ihrer Reduktion zu Pikraminsäure:

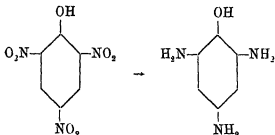
¹⁾ Die Färbung ist ähnlich derjenigen, welche Resorzin beim Kochen mit Salzsäure gibt.

²⁾ Crismer, Ann. Soc. med. chir. de Liège (1888), Ref. in Pharm. Ztg. 33 (1888) 651; siehe auch Wender, Kurzgefaßte Anleitung zur chemisch-mikroskopischen Untersuchung des Harns, Wien 1890, S. 33.

³⁾ 1 cem Harn + 2 cem Natronlauge + 5 cem reiner 1%iger Safraninlösung.

⁴⁾ Curtmann, Pharm. Revue 7 (1889) 182.

⁵⁾ Johnson, Pharm. Journ. and Transactions [3] 13 (1883) 1015; Jahresber. f. Chem. 1883, 1649



beim Kochen mit Traubenzucker und Alkali erleidet, eine kolorimetrische Bestimmungsmethode des Traubenzuckers in dem von Johnson konstruierten „Pikrosaccharimeter“ ¹⁾ gegründet ²⁾. Lindo ³⁾ benutzt zu demselben Zweck den gelben, kristallisierten Körper, der durch Einwirkung von Salpetersäure auf Bruzin entsteht. Die Traubenzucker und Kalilauge oder Natronlauge enthaltende Flüssigkeit färbt sich in Gegenwart des Reagens erst gelb und dann prächtig blau.

Des weiteren ist die analoge, unter Entfärbung vor sich gehende Reduktion des Methylenblaus nach Ihl ⁴⁾ und Herzfeld ⁵⁾ zur Prüfung des Rubenzuckers auf Invertzucker geeignet, da, wie auch Wohl ⁶⁾ betont, invertzuckerfreie Rohrzuckerlösungen, selbst nach 10 Minuten langem Kochen, keine Entfärbung geben ⁷⁾. Ferner eignet sich die Reduktion des Methylenblaus für den Nachweis und auch für die quantitative Bestimmung von Zucker im Harn ⁸⁾, und unter bestimmten Bedingungen gestattet die viel raschere Reduktion des Methylenblaus durch Fruktose eine Entscheidung darüber, ob in einem Harn dieser

¹⁾ An Stelle der wenig haltbaren Vergleichslösung aus Traubenzucker und Pikrinsäure in einem bestimmten Mengenverhältnis verwendet man eine gleich gefärbte Lösung von essigsaurem Eisenoxyd, Eisenchlorid und etwas Essigsäure.

²⁾ Der Pikrinsäure analog verhält sich eine alkalische Zinnchloridlösung Classen, Handb. d. anal. Chem., Stuttgart 1906, S. 250.

³⁾ Lindo Chem. News 38 (1878) 145.

⁴⁾ Ihl, Chem.-Ztg. 12 (1888) 25.

⁵⁾ Herzfeld, Deutsche Zuckerind. 13 (1888) 284.

⁶⁾ Wohl, Zeitschr. f. Rubenzuckerind. 25 (1890) 347.

⁷⁾ Wie Wohl gefunden hat, wird die Entfärbung des Methylenblaus durch Invertzucker durch Ammonsalze verzögert, eine Verzögerung, die auch Degener u. Schweitzer, Zeitschr. d. Vereins f. Rubenzuckerind. 24 (1890) 188, bei ihrer Nachweismethode von Invertzucker neben Rohrzucker durch Soldanis Reagens beobachtet haben (siehe im folgenden).

⁸⁾ Neumann, Wender, Pharm. Post 26 (1898) 393; Zeitschr. f. anal. Chem. 33 (1894) 118; Le Goff, Pharm. Zentrallh. 38 (1897) 706; Compt. rend. Soc. Biol. 58 (1905) 448; Fröhlich, Zentrallh. f. d. innere Medizin 19 (1898) 89; Hocke, Prager med. Wochenschr. (1898) 441; Woker u. Belencki, Pflügers Archiv 155 (1918) 48.

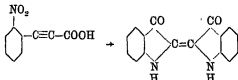
Zucker oder Glukose vorhegt¹⁾. Auch die Reduktion des Indigblaus²⁾, des Indigrotes und des Indirubins gehört zu den charakteristischen und analytisch verwendeten Reaktionen dieser Substanzen.

Hierher gehören vielleicht auch die Farbenreaktionen, welche von Offer³⁾ und Riegler⁴⁾ zum Nachweis der Dextrose vorgeschlagen worden sind.

Nach Offer werden 5 ccm Harn mit etwas Hydrazinsulfosaure erhitzt und hierauf 10 ccm 15%ige Natronlauge zugesetzt. Nach dem Erkalten tritt dann eine rosenrote Färbung auf, wenn über 0,1% Zucker vorhanden war.

Riegler verwendet nach seiner ersten Vorschrift 0,1 g Phenylhydrazinchlorhydrat und 0,5 g kristallisiertes Natriumazetat auf 1 ccm Harn und erhitzt in einem Porzellanschalen zum Sieden. Es tritt dann, nach dem Zufügen von 20—80 Tropfen 10%iger Natronlauge, die Färbung auf. Nach Rieglers etwas später angegebener Arbeitsweise soll man dagegen 1 ccm der Zuckerlösung bzw. des Harns mit einer Messerspitze des Reagens und 10 ccm Wasser auf kleiner Flamme bis zur Lösung kochen, dann 10 ccm 10%iger Kalilauge zusetzen und gehörig schütteln. Danach lassen sich noch 0,05 % Zucker, auch neben Eiweiß, durch eine Rotviolett-Färbung der Lösung erkennen.

Ein komplizierterer Folgevorgang der mit Reduktionswirkungen verknüpften Glukosezersetzung in alkalischer Lösung ist die Indigobildung aus Orthonitrophenylpropionsäure.



Diese von v. Baeyer⁵⁾ aufgefundenen Reaktion ist von v. Gebhardt⁶⁾ in der Weise für die analytische Praxis nutzbar gemacht worden, daß er eine der von der Firma Teusch (Köln-Ehrenfeld) in Handel gebrachten Orthonitrophenylpropionsäure-Natriumkarbonat-Tabletten in 10 ccm Wasser löst, 10 Tropfen der zu untersuchenden Lösung beifügt⁷⁾ und 3—4 Minuten langsam erwärmt, worauf sich die Flüssigkeit bläut und Indigo abscheidet.

Nach Zunz⁸⁾ ist diese Methode trotz ihrer Empfindlichkeit nicht empfehlenswert, da sie zu vieldeutig ist.

Der von Ventre Pascha⁹⁾ vorgeschlagenen kolorimetrischen Zucker-

¹⁾ Woker u. Muster, Pflügers Archiv 155 (1918) 92

²⁾ Mulder, Scheikund. Onderz. 3, 25, Chem. Zentralb. 1861, 176; Zeitschr. f. anal. Chem. 1 (1862) 96; Neubauer, Archiv d. Pharm. 167 (1864) 278.

³⁾ Offer, Deutsche med. Wochenschr. 27 (1901) 646.

⁴⁾ Riegler, Deutsche med. Wochenschr. 27 (1901) 40, 29 (1903) 266

⁵⁾ v. Baeyer, Ber. d. chem. Ges. 13 (1880) 2260

⁶⁾ v. Gebhardt, Münch. med. Wochenschr. 48, I (1901) 24.

⁷⁾ Das Reagens muß gegenüber der Untersuchungsflüssigkeit im Ueberschuß zugegen sein, da sonst die Reduktion bis zur Indigweißbildung geht.

⁸⁾ Zunz, Journ. med. Bruxelles 6 (1901) 284.

⁹⁾ Ventre Pascha, Zentralbl. f. d. Zuckerind. 11 (1902) 998.

bestimmungsmethode sei hier ebenfalls gedacht. Danach werden 10 Tropfen der filtrierten Untersuchungslösung mit 5 Tropfen Nitrobenzol (1 · 1) und 20 Tropfen einer gesättigten, wäßrigen Ammoniummolybdatlösung zum Sieden erhitzt (3 Minuten), worauf man die Lösung in ein kleines Röhrchen abgibt. Die Intensität der entstehenden Blaufärbung ist dem Zuckergehalt proportional. Diese Zuckermenge läßt sich durch Vergleich mit einer Lösung von bekanntem Zuckergehalt bestimmen¹⁾.

Die durch Hydroxylionen bedingte Beschleunigung der Zuckeroxydation vermittelt eines metallischen Zusatzes.

a) Anwendung für die Ermittlung des Zuckers

Auch eine Anzahl einfache anorganische Substanzen vermögen als mit der Zuckerzerstörung faibwechselndes Färbemittel zu fungieren

¹⁾ Auf die Reduktion des molybdänsauren Ammons wie der Molybdän- und Wolframsäure hatte schon Huizinga, Archiv d. Physiol. 3 (1870) 406, eine Nachweismethode des Traubenzuckers im Harn gegründet und festgestellt, daß dabei das blaue wolframsaure Wolframoxyd resp. das molybdänsaure Molybdanoxyd entsteht, und zwar ist zur Reduktion der Wolframsäure eine alkalische Reaktion der zuckerhaltigen Flüssigkeit notwendig, während die Molybdänsäure auch in saurer Lösung reduziert wird. Man säuert die zuckerhaltige Flüssigkeit mit Salzsäure an, versetzt sie mit molybdänsaurem Ammon und kocht. In Gegenwart von Phosphorsäure macht die Blaufärbung einer grünen Nuance Platz infolge der Bildung von gelbem, phosphorsaurem Ammon. Huizinga schreibt vor, zu dem fraglichen Harn einige Tropfen wolframsaures Natrium und etwas Kalilauge zu setzen, zu kochen und dann tropfenweise Salzsäure hinzuzufügen, worauf beim Einfallen der ersten Tropfen die Blaufärbung der Flüssigkeit eintritt. Ein Säureüberschuß entfärbt. Ueber diese Methode gibt Huizinga an, daß sie nicht so schärf wie die Trommersche Probe sei, jedoch noch $\frac{1}{1000}$ Zucker nachzuweisen gestatte, wenn man nicht weniger als 50 ccm des zu untersuchenden Harns verwende. Auch müssen die reduzierenden Harnbestandteile: Harnfarbstoff, Indikan und Harnsäure vorher durch die Keisersche Urinfällung mittels Merkurinitrat entfernt worden sein. Da jedoch nach dem genannten Autor für die Reduktion in alkalischer Lösung bei den angeführten Reagenzien ebenso wie bei Kupferlösung und Pikrinsäure auch nach dieser Ausfällung noch reduzierende Substanzen übrigbleiben, so sieht Huizinga selbst nur die Verwendung des Molybdänsäureragens in saurer Lösung für einwandfrei an, welche Methode jedoch von anderer Seite auch nicht empfohlen worden ist [vgl. das Referat über Huizingas Arbeit in der Zeitschr. f. anal. Chem. 10 (1871) 250].

Immerhin leistet eine komplexe Verbindung, die Phosphorwolframsäure, nicht zu unterschätzende Dienste für den Nachweis und die Differenzierung der Kohlenhydrate. Ostori, Zeitschr. f. Heilk. 25 (1904) 138, wies darauf hin, daß das mit Kalkmilch schwach alkalisch gemachte und geschüttelte Filtrat des Phosphorwolframsäureniederschlags in Gegenwart von Glukose schon bei 0,1% eine dauernde Blaufärbung zeigte, während Fruktose, Maltose, Laktose und die Pentosen erst in 1%iger Lösung dieselbe Wirkung besitzen.

Nach Sollmann¹⁾ wäre dies der Fall bei dem Nachweis reduzierender Zuckern mittels Nickelsulfat und Kobaltnitrat. Eine alkalische Lösung von Nickelsulfat ist zuerst von Duyk²⁾ zu diesem Zweck in Vorschlag gebracht worden. Das Reagens wird durch Mischen von 25 ccm 20%iger Nickelsulfatlösung mit 20 ccm Natronlauge (spez. Gew. 1,38) und 50 ccm einer 6%igen Weinsteinsäurelösung hergestellt. Bei Zusatz des zu prüfenden Harns soll sich, wenn Zucker zugegen ist, augenblicklich ein braun bis schwarz gefärbter Niederschlag, der nach Duyk aus einer Sauerstoffverbindung des Nickels besteht, bilden.

Noch empfindlicher sei, wie Sollmann³⁾ angibt, das analog zusammengesetzte Kobaltnitratreagens⁴⁾, welches beim Kochen mit einer alkalischen Dextroselösung einen Farbumschlag in Kanariengelb zeigt⁵⁾.

Eine den genannten Nickel- und Kobaltsalzen völlig vergleichbare Rolle würde offenbar auch das Ferrosulfat spielen, welches von Marson⁶⁾ schon früher zum Nachweis von Zucker im Harn empfohlen worden ist. Danach werden zu 8 ccm Harn 0,1 g Ferrosulfat gesetzt, erhitzt, 0,25 g Kalilauge hinzugefügt und einige Minuten weiter erhitzt. Ist viel Zucker zugegen, so wäre der gebildete Niederschlag dunkelgrün bis schwarz, die darüberstehende Flüssigkeit braunrot bis schwarz gefärbt. Ist weniger als 1/2% Zucker vorhanden, so wurde der Niederschlag dunkelgrün und die Flüssigkeit mehr oder weniger gefärbt sein, und im normalen Harn endlich wäre der Niederschlag grünlichbraun, die Flüssigkeit aber völlig farblos. Für die Praxis der Harnanalyse vermag jedoch weder das Nickel, noch das Kobalt, noch das erwähnte Eisensalzreagens zu befriedigen.

Ein anderes als empfindlich angegebenes Eisensalzreagens auf Traubenzucker, in Form eines Gemisches von weinsäurem und kohlen-säurem Eisenchlorid ist schon lange vorher von Löwenthal⁷⁾ benutzt worden. Bei diesem, wie auch schon bei den vorhergehenden Beispielen ist jedoch eine mit der Indikatorfunktion verknüpfte, aktive, die Zuckerzerstörung fördernde Beteiligung der fraglichen Substanzen wahrscheinlich, hat sich doch auch der Indigo nach Bourquelot⁸⁾ als kräftiges Oxydationsmittel und zwar als echter, sauerstoffübertragender Katalysator erwiesen, und für das Kaliumferri-tartrat hat Boselli⁹⁾ eine katalytische

¹⁾ Sollmann, Zentralbl. f. Physiol. 15 (1901) 129

²⁾ Duyk, Ann. chim. anal. appl. 6, 864.

³⁾ Sollmann, Zentralbl. f. Physiol. 15 (1901) 84

⁴⁾ Das Reagens konnte gewissermaßen als Fehling'sche Lösung betrachtet werden, in der das Kupfersulfat durch Kobaltnitrat ersetzt ist

⁵⁾ Eine Kobaltsalzlösung ist, wie Papasogli, Bull. de l'association des chimistes de sucrerie et de distillerie 13, 68, angibt, geeignet zum Nachweis von Rohrzucker neben Traubenzucker, wenn auf 1 Teil Rohrzucker nicht mehr als 9 Teile Traubenzucker kommen und Gummi und Dextrin ausgeschlossen sind, welche eine beständige Blaufärbung geben. Man fügt zu der wässrigen Rohrzuckerlösung wenige Tropfen Kobaltsalzlösung und einen geringen Ueberschuß von Natronlauge. Die Flüssigkeit färbt sich amethystviolett. Traubenzucker gibt erst eine blaue, dann eine schmutzgrüne Färbung.

⁶⁾ Marson, Journ. Pharm. Chim. [5] 16 (1887) 306

⁷⁾ Löwenthal, Journ. f. prakt. Chem. 73 (1858) 71

⁸⁾ Bourquelot, Bull. Soc. Chim. [3] 17 (1897) 669.

⁹⁾ Boselli, loc. cit. S. 66, Fußnote 4.

Wirkung (die bei einer bestimmten Konzentration einen maximalen Wert erreicht) gegenüber Traubenzucker nachgewiesen.

Schade¹⁾ ist der Ansicht, daß die Beteiligung der Metalloxyde bei der Zuckeroxydation überhaupt als eine katalytische zu deuten sei, in der Weise, daß die betreffende Metallverbindung, wie z. B. das Kupferoxyd, bei der Trommerschen Probe²⁾ die Zuckerzersetzung katalytisch beschleunigt und im selben Sinne wie der Katalysator Alkali wirke. Es ist jedoch dieser Anschauung entgegenzuhalten, daß die Metallverbindung bei der Reaktion aus einer höheren in eine niedrigere Oxydationsstufe übergeht und daß eine Regeneration zum ursprünglichen Stoff nicht oder unvollkommen stattfindet. Eine der wesentlichsten Anforderungen an einen echten Katalysator, nämlich die Anforderung, unverändert aus der Reaktion, die er beschleunigt, hervorzugehen, ist also nicht erfüllt, und es scheint mir daher mehr für sich zu haben, eine einfache chemische Wechselwirkung anzunehmen, bei welcher sich der Zucker auf Kosten des Sauerstoffs des Metalloxyds oxydiert; diese Art der Zuckerzerstörung wird dann durch Alkali genau so beschleunigt wie die einfache Zuckerzersetzung unter Beihilfe des Sauerstoffs der Luft.

Die Metallverbindung hat auf jeden Fall der Doppelfunktion eines Oxydationsmittels und eines „Indikators“ für die Zuckerzersetzung zu genügen. Es würden dabei nur solche Oxydationsmittel in Betracht kommen, bei denen mit dem Wechsel der Metallwertigkeit ein ausgesprochenes Farbwechsel verbunden ist, der durch verschiedene Zusätze bisweilen noch empfindlicher gestaltet werden kann³⁾. Eine chemische Beteiligung in der Art einer gewöhnlichen Oxydation

¹⁾ Schade, Die Bedeutung der Katalyse für die Medizin 1907, S. 89, 90, siehe auch S. 88, Münch. med. Wochenschr. 52 (1905) 1088, 1718, siehe ferner unter potenziierter Wirkung mehrerer Katalysatoren in *Allg. Teil* (Kapitel: Katalytische Wechselwirkungen).

²⁾ Im übrigen führt Schade als Katalysatoren der Zuckeroxydation unter anderem an: Eisenoxydul- und Eisenoxydsalze, Kupfersulfat, Kupferazetat, Urannitrat, Natriumsulfid, Natriumthiosulfat, Seignettesalz, wovon das Kupferazetat in der Barfoedschen, das Kuprihydroxyd bei der Trommerschen, das Kupfersulfat bei der Pelletschen Probe als Katalysator fungieren würde.

³⁾ Erwähnt sei hier das von Griggi, Boll. chim. farm. 43 (1904) 565, und Bach, Zeitschr. f. anal. Chem. 40 (1901) 459, als Indikator bei quantitativen Glukosebestimmungen mit Fehlingscher Lösung vorgeschlagene Formaldoxim $\text{CH}_2=\text{N}(\text{OH})$, das in alkalischer Lösung eine intensive Violettfärbung liefert, sowie das von Beulaygue, Compt. rend. 138 (1904) 51, zu demselben Zweck empfohlene Natriummonosulfid und das Bromkalium, dessen sich Berti, Bull. Soc. Chim. Paris 21 (1899) 1234, bedient. Auch kann der Zusatz von Urannitrat angeführt werden, den Visser, Pharm. Weekblad 42 (1905) 121, und Bilinski, Monatsh. f. Chem. 26 (1905) 183, zur Verschrärfung des Endpunktes bei der Methode nach Allihn in Anwendung bringen, da der kleinste Zuckerüberschuß einen Farbenumschlag in Dunkelrot oder Grün gelb bewirkt. Ein geeigneter Zusatz besteht nach Harrison, Pharm. Journ. 17, 170, in folgendem Reagens: 0,05 g Stärke, die mit wenigen Kubikzentimetern Wasser aufgeköcht wird, 10 g Jodkalium und Verdünnen auf 100 Kubikzentimeter. Dieser mit Essigsäure angesauerte Indikator färbt sich mit einem Tropfen der titrierten Flüssigkeit blau, solange noch das Kupfersalz in unreduziertem Zustand zugegen ist. Die Empfind-

ist, soweit es sich um alkalische Kupferlösungen handelt, durch eine schöne Untersuchung von Schaefer¹⁾ außer Zweifel gesetzt worden, und auch für die übrigen für die Zuckerbestimmung am häufigsten in Vorschlag gekommenen Lösungen ist eine chemische Beteiligung sogar wie sichergestellt. Es gehört hierbei die von Agostini²⁾ zum Nachweis des Traubenzuckers vorgeschlagene Färbereaktion. 5 Tropfen einer 1%igen Lösung von Goldchlorid werden mit 5 Tropfen der zuckerverdächtigen Flüssigkeit und 2 Tropfen Kalilauge (1 : 20) zum Kochen erhitzt. Nach dem Abkühlen soll eine intensive Violett-Färbung die Gegenwart von Traubenzucker noch in einer Verdünnung von $\frac{1}{100000}$ verraten. Die Reaktion wurde sich nach Agostini besonders deswegen zur Untersuchung diabetischer Harnen eignen, weil kein anderer normaler oder pathologischer Harnbestandteil dieselbe zu geben vermag. In meiner gemeinsam mit Elisabeth Belencki ausgeführten Untersuchung (loc. cit.) wurden nach der angegebenen Vorschrift wechselnde Resultate erhalten; nimmerhin ist das Reagens bei der Anwendung in der bei den anderen Metallsalzreagenzien für den Harnzuckernachweis üblichen Weise recht brauchbar; doch schwankt die erhaltene Färbung der Lösung und der Niederschläge mit der Beschaffenheit des Harns und den Versuchsbedingungen sehr stark. Wir haben schwarze, grünliche, violette und — bei schwachem Ausfall — auch rötlich gefärbte Lösungen und Niederschläge erhalten, je nach dem kolloidalen oder nicht kolloidalen Charakter des entstehenden Goldes. Die Verhältnisse scheinen ähnlich zu liegen wie bei der neben der Fehleschen Reaktion nicht aufkommenden Leyschen Probe³⁾ der Honiguntersuchung, wo es sich um die Ausscheidung von kolloidalem Silber handelt. Hier anzureihen ist die von O. Schmidt angegebene und von Rubner modifizierte Probe⁴⁾ auf Traubenzucker und Milhzucker mit Hilfe von Bleizucker und Ammoniak. Guillaume-Gentil⁵⁾ nennt diese Reaktion mit der Fehlingschen und Nylandersehen an erster Stelle⁶⁾. Die Empfindlichkeitsgrenze beträgt nach diesem Forscher 0,1%. Die zuverlässige Probe ist dort sehr am Platz, wo die Trommersche Reaktion zweifelhaft ausfällt.

Reinheit für Kuprisalz beträgt 1 : 20000 bei frischer Herstellung des Reagens. Ueber die von Biltz, Pharm. Zentralh. 17 (1876) 395, gefundene Verschärfung der Campanischen Zuckerprobe mit Kupferreagens durch NaCl-Lösung siehe Kap. 5.

¹⁾ Schaefer, Zeitschr. f. anal. Chem. 42 (1903) 1.

²⁾ Agostini, Ann. Chim. Farm. 1887; Journ. Pharm. Chim. [5] 14 (1886) 464.

³⁾ Vgl. Neuhoff, Ber. d. Untersuchungsamtes Dortmund (1908) 11; Lüthrig u. Sator, Jahresber. d. chem. Untersuchungsamtes Breslau (1907/08) 43; Koebner, Chem.-Ztg. 32 (1908) 89.

⁴⁾ O. Schmidt, Ann. d. Chem. u. Pharm. 119 (1861/62) 102; Rubner, Zeitschr. f. Biol. 20 (1884) 397.

⁵⁾ Guillaume-Gentil, Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 31 (1893), 225, 237.

⁶⁾ Sahli, loc. cit. S. 519, gibt gemäß Rubners Vorschrift an, 10 ccm Harn mit einer gleichen Menge einer konzentrierten Lösung von neutralem Bleiazetat (1 Teil Bleizucker + 10 Teile destilliertes Wasser) zu versetzen und zum Filtrat tropfenweise Ammoniak bis zur bleibenden käsigen Fällung hinzuzufügen, worauf das Reaktionsgemisch in ein auf 80° erwärmtes Wasserbad verbracht wird. Dabei färbt sich der Niederschlag in Gegenwart von Glukose salmrot. Milhzucker gibt eine gelbrote bis braune Farbe.

Dann sei des alten Genteleschen¹⁾ Ferrizyankaliumverfahrens Erwähnung getan, welches Stahlschmidt²⁾ in etwas abgeänderter Form folgendermaßen anwendete:

Er löste eine abgewogene Quantität des Salzes in Wasser, fügte einen Ueberschuß von Traubenzucker hinzu, erhitze zum Kochen und ließ bis zur völligen Entfärbung der Flüssigkeit Barytwasser³⁾ aus einer Burette einfließen. So wurde das Verhältnis des Barytwassers zum Ferrizyankalium bestimmt. Man berechnete noch die Gewichtsmenge des Ferrizyankaliums für ein bestimmtes Volumen des Barytwassers, um sich die Lösung für die Zuckerbestimmung herzustellen. Dann löste man 1 g Traubenzucker in 100 ccm Wasser, nahm 10 ccm davon, verdünnte mit Wasser, erhitze zum Sieden und fügte so viel Ferrizyankaliumlösung hinzu, bis wenige Tropfen der letzteren die zuckerhaltige Flüssigkeit dauernd gelblich färbten. In dieser Weise ergab sich die Anzahl Kubikzentimeter Ferrizyankaliumlösung pro 0,1 g Zucker und die Zuckerquantität, die von 1 ccm der Lösung angegeben wird. Mit dieser titrierten Lösung bestimmte man den Zuckergehalt einer beliebigen Flüssigkeit durch Erhitzen eines gewissen Volumens derselben auf Siedetemperatur und durch Zusatz von so viel der Ferrizyankaliumlösung bis zur bleibenden Färbung. Besonders für sehr verdünnte Zuckerlösungen empfiehlt die Vorschrift, nach und nach tropfenweise Barytwasser zuzufügen, dessen reaktionsbeschleunigende Fähigkeit Stahlschmidt demnach schon im Jahre 1866 ausdrücklich hervorhob. Von komplizierterer Zusammensetzung ist das von St. R. Benedict⁴⁾ neuerdings für die Zuckerbestimmung vorgeschlagene Reagens, das K_4FeCN_6 , $CoSO_4$, $KSCN$, $NaNO_3$ und Na_2CO_3 enthält.

Ferner sei erwähnt Iaworowskys Ammoniakreagens⁵⁾, das aus einem Teil Sublimat, einem Teil Natriumkarbonat, 4 Teilen Kochsalz und 30 Teilen Wasser besteht. Die Gegenwart von Glukose gibt sich zu erkennen durch die Reduktion des Reagens zu einem gelben, allmählich grau werdenden Niederschlag, der aus Kalomel und metallischem Quecksilber besteht⁶⁾.

Gebrauchlicher jedoch als diese Lösung, an deren Stelle ich gemeinsam mit Belencki einfach eine Sublimatlösung und Alkali verwandte, worauf bei Gegenwart von Traubenzucker meist schon in der Kälte Schwarzfärbung eintritt, sind die übrigen zum Glukosenachweis dienenden quecksilberhaltigen Flüssigkeiten. Es sei hier zuerst ein besonders früher sehr gebräuchliches Reagens, die Knappsche⁷⁾ alkalische Zyanquecksilberlösung genannt. Nach Mertens⁸⁾ empfiehlt es

¹⁾ Gentele, Chem. Zentralbl. 1859, 504, 1861, 91.

²⁾ Stahlschmidt, Ber. d. chem. Ges. 1 (1868) 141

³⁾ Nach dem ursprünglichen Genteleschen Verfahren wurde Kalilauge genommen.

⁴⁾ St. R. Benedict, Journ. Biol. Chem. 9 (1911) 57.

⁵⁾ Iaworowsky, Wiadomości Farmaceutyczne (1898) Nr. 17, Ref. Pharm. Post 26 (1898) 549.

⁶⁾ Neßlers Reagens verhält sich ähnlich. Hier geht die Farbe des Niederschlags über Rotbraun, Braun und Schmutzgrün in Grau über.

⁷⁾ Knapp, Ann. d. Chem. u. Pharm. 154 (1870) 252, siehe über die Vorsichtsmaßregeln bei der Zuckertitrirung nach Knapp. Worm, Müller u. Hagen, Pflügers Archiv 23 (1880) 220; Worm, Müller, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 26 (1882) 78; Otto, Ebenda 26 (1882) 87. Die Untersuchungen der letz-

sich, Knapps Methode in der Weise auszuführen, daß man eine bestimmte Menge der traubenzuckerhaltigen Flüssigkeit der alkalischen Zyanquecksilberlösung hinzusetzt.

Wie für die Fehlingsche Zuckertitrierung hat Soxhlet¹⁾ auch für das Knappsche Verfahren nachgewiesen, daß der Alkaligehalt auf die Reduzierbarkeit der Zyanquecksilberlösung von Einfluß ist. Ferner hat schon Brumme²⁾ auf die merkwürdige, an die als „Danyseffekt“³⁾ in der Immunochemie bekannte Erscheinung erinnernde Tatsache hingewiesen, daß die nämliche Zuckerquantität eine ungleich intensive Reduktion der Knappschen Lösung bedingt, je nachdem die Zuckerlösung auf einmal oder portionenweise zugesetzt wird⁴⁾. Zur Reduktion des nämlichen Volumens Zyanquecksilberlösung ist um so mehr Zucker notwendig, je größer die Zahl der Portionen ist, in welchen der Zusatz erfolgt.

Eine andere, dem Knappschen Reagens verwandte Lösung zur Zuckertitrierung ist von Sachsse⁵⁾ vorgeschlagen worden. An Stelle des Zyanquecksilbers enthält dieses Reagens Jodquecksilber, Jodkalium und Alkali in wäßriger Lösung. Trotz dem fast gleichen Quecksilbergehalt der Lösungen von Knapp und Sachsse bedarf die erstere zur Reduktion von allen Zuckerarten eine größere Quantität als die letztere, was zum Teil auf den höheren Alkaligehalt⁶⁾ des Sachsse'schen Reagens⁷⁾ zurückzuführen ist⁸⁾.

genannten stimmen nicht ganz überein mit den Angaben Soxhle's, Ebenda 21 (1880) 227, siehe oben. Ueber Knapps Methode siehe auch die Arbeit von Lenssen, Zeitschr. f. anal. Chem. 9 (1870) 453, über die Zuckerbestimmung nach Fehling, Knapp u. Gentile. Zuckerbestimmungen im Blut mittels Knappscher Lösung sind von Harley, Journ. Physiol. 12 (1875) 391, u. Schenck, Pflügers Archiv 55 (1894) 208, nach vorheriger Ausfällung der Eiweißkörper mit Sublimat ausgeführt worden.

¹⁾ Mertens, Ber. d. chem. Ges. 6 (1873) 440

²⁾ Soxhlet, siehe die vorletzte Fußnote (diese Seite)

³⁾ Zitiert nach Soxhlet, loc. cit. vorige Fußnote.

⁴⁾ Es ist die von Danyas bei Rizin-Antarizin-Mischungen festgestellte Eigenschaft, daß bei einmaligem Zusatz einer bestimmten Rizinmenge die Giftigkeit des Gemisches eine geringere ist, als wenn dieselbe Rizinquantität in Portionen dem Antikörper zugefügt wird

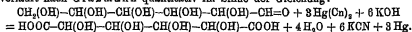
⁵⁾ Vgl. auch das Verhalten der alkalischen Kupferlösungen im folgenden.

⁶⁾ Sachsse, Farbstoffe, Kohlehydrate und Proteinstoffen, Leipzig 1877; siehe ferner darüber Soxhlet, loc. cit., Bleile, Archiv f. Anat. u. Physiol. (1879) 59, physiol. Abt., welcher mit Hilfe der Sachsse'schen Methode den Blutzucker nachweist. Einen Vergleich der Fehlingschen, Sachsse'schen und polarimetrischen Zuckerbestimmungsmethoden hat Haas gezogen [Zeitschr. f. anal. Chem. 22 (1883) 215]. Sowohl für unreinen Stärkezucker wie für Wein zieht er Fehlings Methode der Sachsse'schen Methode vor.

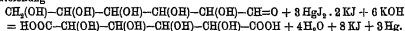
⁷⁾ Die Bedeutung der Alkaleszenz bei der Reduktion des Sublimats betonen auch Kolb u. Feldhofen, Zeitschr. f. angew. Chem. 20 (1907) 1977, bei der von ihnen angewandten Methode der Quecksilberbestimmung. Während in saurer Lösung überhaupt keine Reduktion stattfindet, bildet sich in neutraler Lösung aus dem Sublimat Kalomel und in alkalischen Quecksilber. Glycerin begünstigt die Reduktion.

Auch sonst bestehen Differenzen. So wirkt Invertzucker auf die Zyanquecksilberlösung im gleichen Verhältnis reduzierend wie Traubenzucker, während diese beiden Zucker gegenüber dem Quecksilberjodid-Jodkaliumreagens ein ungleiches Reduktionsvermögen aufweisen. Der Einfluß der Konzentration ist beim Invertzucker resp. bei der Lävulose entgegengesetzt wie beim Traubenzucker. Wiederum eine andere Quecksilberlösung wurde von Hager¹⁾ zur gewichtsanalytischen Glukosebestimmung empfohlen. Es ist dies eine kochsalzhaltige Lösung von Quecksilberazetat²⁾. Der Zucker wurde durch Wägung des durch die Reduktion gebildeten Kalomels bestimmt. Das gefundene Kalomelgewicht gibt durch 5,88 dividiert die vorhandene Glukosequantität³⁾. Auch Rohrzucker läßt sich nach vorhergegangener Inversion so bestimmen. Man dividiert in diesem Fall das gefundene Kalomelgewicht durch 6,19. Die Methode kann auch umgekehrt zur Quecksilberbestimmung benutzt werden. Ueber die Brauchbarkeit der Quecksilbermethoden sind die Ansichten geteilt. Während Worm-Müller⁴⁾, v. Mering⁵⁾ und Oerum⁶⁾ mit Quecksilberreagenzien sehr gute Resultate erhalten haben, spricht sich Hoppe-Seyler ungünstig über diese Verfahren aus. Neuerdings hat sich Glasbmann^{7a)} jedoch denselben wieder zugewendet.

Die Oxydation der Glukose durch eine alkalische Quecksilbercyanidlösung verläuft nach Glasbmann quantitativ im Sinne der Gleichung.



Die Oxydation durch Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung entspricht der Gleichung



Nach Glasbmanns Methode bringt man eine abgemessene Menge einer Traubenzuckerlösung von bekanntem Gehalt in eine uberschüssige bekannte Menge siedender alkalischer Quecksilbercyanidlösung und hält 10 Minuten im Sieden. Danach kommt entweder das ausgeschiedene metallische Quecksilber zur Bestimmung und zwar nach dem Verfahren von Rupp und Krauß^{8a)}, oder man

⁷⁾ Knapps Reagens enthält in 100 ccm 1,5 g Natronlauge, Sachssees Reagens 8 g Kalilauge.

⁸⁾ Soxhlet sieht diesen Grund jedoch nicht für allein hinreichend an

¹⁾ Hager, Pharm. Zentrbl. 18 (1877) 313.

²⁾ Das Reagens wird dargestellt durch Zerreiben von 80 g 10tem Quecksilberoxyd mit 80 g Natriumazetat. Das Gemisch wird dann in einem Kolben mit 25 g konzentrierter Essigsäure übergossen, 50 g Kochsalz zugesetzt und auf 1 Liter gebracht. Im Dunkeln und vor Luft geschützt ist das Reagens sehr lange haltbar.

³⁾ Die Methode ist jedoch nicht für die Analyse des Harns geeignet, da derselbe auch andere reduzierende Körper enthält

⁴⁾ Worm-Müller, Pflügers Archiv 16 (1878) 69, Journ. f. prakt. Chem. 26 (1882) 85.

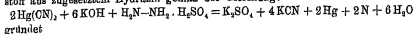
⁵⁾ v. Mering, Du Bois Reymonds Archiv f. Physiol (1877) 879

⁶⁾ Oerum, Zentrchr. f. anal. Chem. 43 (1904) 356.

^{7a)} Glasbmann, Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 508

^{8a)} Rupp u. Krauß, Ber. d. chem. Ges. 35 (1902) 2015; vgl. ferner E. Cohn, Ebenda 34 (1901) 3502.

bedient sich einer gasvolumetrischen Methode, die sich auf die Bildung von Stickstoff aus zugesetztem Hydrazin gemäß der Gleichung:



Ainold¹⁾ hat jedoch darauf hingewiesen, daß Kreatinin instande ist, eine alkalische Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung schon in der Kälte und eine alkalische Quecksilbercyanidlösung in der Wärme zu reduzieren. Man bestimmt daher nach der Glasmannschen Methode nicht den Traubenzucker allein, sondern die Summe Glukose + Kreatinin und vielleicht außerdem noch andere reduzierende Harnbestandteile. Die Angabe von Glasmann, daß sein Verfahren bei rascher Ausführbarkeit eine exakte Bestimmung des Traubenzuckers ermöglicht²⁾, würde folglich nur dann zutreffen, wenn es gelänge, das Kreatinin vor Ausführung der Glukosereaktion in der Kälte durch Behandeln mit einer alkalischen Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung zu zerstören, worauf Schoorl u. van Kalmthout hingewiesen haben

Eine beschränkte Anwendung als die Quecksilberesagenzien haben die alkalischen Silberlösungen gefunden, obgleich dieselben eine starke Reduktionsfähigkeit besitzen, die bei den verschiedensten Substanzen aufgefallen war. Schon 1871 hatte Merget³⁾ als empfindlichstes Reagens auf Spuren von Quecksilberdampf eine ammoniakalische Silbernitratlösung empfohlen⁴⁾. Dann beobachteten Loew⁵⁾, Bokorny⁶⁾ und Baumann⁷⁾ diese Reduktionswirkung beim Protoplasma lebender Pflanzenzellen, sowie bei verschiedenen tierischen Zellen und zwar insbesondere dann, wenn die ammoniakhaltige Silberlösung 2% Harnstoff enthielt, oder wenn eine mit Silberoxyd gesättigte Asparaginslösung zur Verwendung kam. Ebenso konnte Salkowski⁸⁾ mit dem für sich allein Metall-oxyle wenig reduzierenden Rohrzucker, sowie mit Mannit und Glukosiden Silber- spiegel darstellen, wenn er der ammoniakalischen Silberoxydlösung ein wenig Natronlauge zusetzte, welch letzteres auch die Silberspiegelbildung mit Trauben- zucker stark befördert.

Wie Tollens⁹⁾ gezeigt hat, ist die Ausscheidung des Silbers aus nation-

¹⁾ Ainold, Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 1227

²⁾ Glasmann (siehe vorige Seite, Fußnote 7^a, S. 508) sagt über die von ihm angegebenen Verfahren: „... sie sind deshalb ohne jeglichen Zweifel allen anderen titrimetrischen und gravimetrischen Methoden vorzuziehen.“

³⁾ Merget, Compt. rend. 73 (1871) 1856; Jahresber. d. physik. Vereins zu Frankfurt a. M. für 1871/72, S. 20

⁴⁾ Schiebt man mit der ammoniakalischen Silberlösung auf Papier und bringt die Schriftzüge in den quecksilberhaltigen Raum, so schwarzen sich diese infolge der Reduktion des Silbersalzes gewöhnlich nach einigen Minuten

⁵⁾ Loew, Archiv f. d. ges. Physiol. 34 (1884) 596.

⁶⁾ Loew u. Bokorny, Ber. d. chem. Ges. 15 (1882) 888, 695, 2758; 16 (1883) 1107, 2707.

⁷⁾ Baumann, Ber. d. chem. Ges. 16 (1883) 248

⁸⁾ Salkowski, Zeitschr. f. physiol. Chem. 4 (1880) 183; Chem. Zentralbl. [B. F.] 11 (1880) 894.

⁹⁾ Tollens, Ber. d. chem. Ges. 16 (1883) 921.

laughaltiger ammoniakalischer Silberlösung durch Traubenzucker¹⁾ um so größer, je beträchtlicher der Ueberschuß des Silberreagens ist²⁾.

Eine noch geringere Verbreitung hat die heute wohl fast vergessene Probe von Horsley³⁾ gefunden, nach welcher Zucker im diabetischen Harn dadurch nachgewiesen wird, daß 5—8 Tropfen desselben in einer feines Alkali enthaltenden Lösung von chromsaurem Kali eine tief saftgrüne Nuance erzeugen.

Auch die von Romijn⁴⁾ benutzte jodometrische Methode durch Oxydation des Zuckers durch Jod in alkalischer Lösung ist wenig bekannt.

Dagegen erfreute sich die Zuckerprüfung mittels alkalischer Wismutlösungen in verschiedenen Modifikationen der ursprünglichen Böttgerschen Probe mit Bismutum subnitricum



einer weitgehenden Anwendung und bis zum heutigen Tag hat sich die Wismutprobe in der von Nylander angegebenen Form gut bewahrt. Francqui und van de Vyvere⁵⁾ haben 1865 eine alkalische Lösung von Wismutoxyd⁶⁾ zur Prüfung des Harnes auf Zucker empfohlen⁷⁾. Einige Tropfen des Reagens genügen, um beim Aufkochen mit diabetischem Harn zu bewirken, daß sich derselbe verdunkelt und „metallisches Wismut als schwarzes, kristallinisches Pulver“ an der Wandung des Reagensglases absetzt.

Brücke⁸⁾ hat zur Anstellung der Böttgerschen Reaktion das Jod-Wismutkalium in Vorschlag gebracht, welches eine Tauschung durch die Ausscheidung von schwarzem Schwefelwismut aus dem Grund vermeiden soll, weil es etwa im Harn vorhandenes Eiweiß, das auch sonst infolge seiner die Empfindlichkeit der Reaktion sehr stark herabsetzenden Wirkung erheblich stört⁹⁾, ausfällt. Zu dem

¹⁾ Milchsucker verhält sich dem Traubenzucker ähnlich (siehe Beckurts, Anal. Chem. f. Apotheker, 2. Aufl., Stuttgart 1908, S. 104, siehe daselbst auch die Angaben über die Wirkung des Milchsuckers auf alkalische Wismut- und Quecksilberlösung, auf Fehlings Reagens, sowie auf Pikrinsäure, Leokmus und Indigolösung).

²⁾ Das Verhalten ist also analog wie bei Fehlingscher Lösung.

³⁾ Horsley, Chem. Gaz. (1854), Nr. 284, 314.

⁴⁾ Romijn, Zeitschr. f. anal. Chem. 36 (1897) 349.

⁵⁾ Francqui u. van de Vyvere, Journ. méd. Bruxelles (1865) 859.

⁶⁾ Für deren Darstellung geben die Autoren an, eine salpetersaure Wismutlösung mit sehr viel überschüssiger Kalilauge zu versetzen, gelinde zu erhitzen und tropfenweise Weinstensäurelösung hinzuzufügen. Noch vor der Neutralisation der alkalischen Flüssigkeit findet völlige Lösung des entstandenen Niederschlages statt.

⁷⁾ Siehe auch Almén, Upsala Lakareforenings förhandlingar, Bd. 2.

⁸⁾ Brücke, Ber. d. Wien. Akad. 72 (1875) 3. Abt., 20.

⁹⁾ Auch andere Reduktionsproben büßen an Empfindlichkeit in Gegenwart von Eiweiß ein. Den Grad der Herabsetzung der Empfindlichkeit durch die Gegenwart von Eiweiß hat Lewinski, Berliner klin. Wochenschr. 43 (1906) 125, z. B. bei der Reduktion von Fehlingscher Lösung verfolgt. Er fand, daß 1 ccm dieses Reagens in einer 1/2%igen Peptonlösung noch 0,01% Zucker erkennen läßt. In dieser Konzentration bedingt also das Pepton keine merkliche Herab-

nämlichen Zweck empfiehlt Maschke¹⁾ vor der Anstellung der Böttgerschen Probe die Proteinstoffe im Harn nach Sonnenscheins Vorschrift²⁾ durch eine mit Essigsäure stark angesäuerte Lösung von wolframsaurem Natron³⁾ auszufällen⁴⁾.

Eines besonders bereiteten Wismutreagens, welches den im Lichte eine Graufärbung bedingenden Silbergehalt der gewöhnlichen Wismutlösungen nicht aufweist, hat sich ferner Dudley⁵⁾ bedient.

Als brauchbar hat sich jedoch erst die Nylandersche Modifikation der Böttgerschen Probe erwiesen⁶⁾.

Die alkalische Wismutlösung wird folgendermaßen hergestellt: Man löst 4 g Seignettesalz unter schwachem Erwärmen in 100 ccm einer 10%igen Natronlauge (spez. Gew. 1,115) und setzt ca. 2 g basisch-salpetersaures Wismut hinzu. Nach dem Erkalten filtriert man das Reagens, welches in dunklen Flaschen sehr lange haltbar ist, durch Glaswolle ab. Beim Zusatz der so bereiteten Wismutlösung zum Harn ist nun darauf zu achten, daß das Volumen des Reagens zum Volumen des Harns wie im Verhältnis 1 : 10 steht. Die Kochdauer beträgt einige Minuten, wobei die Gegenwart von Zucker an einer Schwärzung der Flüssigkeit und dem Ausfallen von schwarzem Wismutoxydul erkannt wird⁷⁾. Jede Abweichung von der angegebenen Vorschrift hat eine Beeinträchtigung der Empfindlichkeit oder der Zuverlässigkeit der Probe zur Folge. Wird zu viel mangelhaft bereitete Wismutlösung⁸⁾ verwendet, so kann auch bei zuckerfreien Harnen ein grau verfärbter Phosphatniederschlag ausfallen und zu Täuschungen führen. Eine weitere Fehlerquelle ist nach Buchner⁹⁾ in dem Umstand zu suchen, daß der Harnfarbstoff (Uroerythrin) durch Alkalien ebenfalls eine Dunkelfärbung zu erfahren vermag. Ferner gibt Sahli¹⁰⁾ an, daß die Reaktion bei ammoniakalischem Harn verhindert werden kann. Im eiweißfreien Harn kann nach Nylander

setzung der Empfindlichkeit. In einer 2%igen Peptonlösung ist dagegen nicht einmal mehr $\frac{1}{2}$ % Glukose auf dieselbe Weise nachweisbar. Um die Reaktion empfindlicher zu gestalten, empfiehlt Lewinski namentlich basisches Bleiazetat + Ammoniak. Nach 1stündigem Stehen wird filtriert und die Flüssigkeit auf den fünften Teil des ursprünglichen Volumens eingedampft.

¹⁾ Maschke, Zeitschr. f. anal. Chem. 16 (1877) 425.

²⁾ Sonnenschein, Chem. Zentralbl. [3] 4 (1878) 428.

³⁾ 30 kristallisiertes wolframsaures Natrium, 75 verdünnte Essigsäure (80 Essigsäure enthaltend) und 120 Wasser.

⁴⁾ Das Eiweiß kann auch wie bei den sämtlichen übrigen qualitativen Zuckerproben durch die Bleiazetatfällung (auf 50 ccm Harn 5 ccm Bleiessig) entfernt werden. Das Filtrat wird durch Zusatz von einigen Kubikzentimetern Natriumphosphatlösung bleifrei gemacht und das entfärbte neueiliche Filtrat zur Zuckerprobe verwendet (Sahli, loc. cit. S. 511).

⁵⁾ Dudley, Zeitschr. f. anal. Chem. 20 (1881) 117.

⁶⁾ Nylander, Zeitschr. f. physiol. Chem. 8 (1884) 175.

⁷⁾ Tritt die Schwärzung erst nach dem Erkalten auf, so ist dies kein Beweis für die Gegenwart von Zucker.

⁸⁾ Insbesondere schädlich ist ein zu hoher Alkaligehalt.

⁹⁾ Buchner, Münch. med. Wochenschr. 41 (1894) 991.

¹⁰⁾ Sahli, Lehrbuch d. klin. Untersuchungsmethoden, 4. Aufl. 1905, S. 517.

noch 0,025 % Zucker nachgewiesen werden, nur 0,1 % dagegen, wenn 0,1 % Eiweiß zugegen ist, und neben 0,45 % Eiweiß ist auch 0,1 % Zucker nicht mehr nachweisbar.

Sehr günstig hat sich Nobel¹⁾ über diese Nylandersche Methode geäußert, die er als ebenso bequem wie verläßlich bezeichnet, und A. Jolles²⁾ hält dieselbe sogar neben der Phenylhydrazinprobe für die einzig maßgebende, wenn man gemäß seinem Vorschlag 50 ccm Harn mit 5 ccm Nylanderscher Lösung versetzt und 2 Minuten kocht, wobei sich nach Jolles noch 0,08 % Zucker erkennen lassen.

Anch Sahl³⁾ beurteilt, gestützt auf seine langjährige klinische Erfahrung, die erwähnte Probe folgendermaßen.

„Die Nylandersche Probe ist mit den angeführten Reserven — siehe oben — eine der zuverlässigsten Zuckerproben und eignet sich, da sie mit normalem Harn stets ein negatives Resultat gibt, vorzüglich, um bei zweifelhaftem Resultate der Timmerschen Probe⁴⁾ die Entscheidung zu geben.“

Dem steht jedoch ein anderes, gleichfalls neueres Urteil gegenüber, welches Pflüger, Schöndorff und Wenzel⁵⁾ bei einem Vergleich der verschiedenen Zuckerproben über die Nylandersche Reaktion abgegeben haben und das zu einer Kontroverse mit Hammarsten, der die Beweiskraft dieser Versuche in Zweifel zog, geführt hat⁶⁾. Nach Pflüger wurde die Nylandersche Reaktion von mehr als der Hälfte der zur Untersuchung gekommenen normalen Harns gegeben, und zwar in Form einer massenhaften Ausscheidung von schwarzem Pulver; auch war der Nylandersche Zuckernachweis noch mit andern schweren Mängeln behaftet. So konnte die Reaktion nicht zu Ende geführt werden und versagte manchmal bei zweifellosem Zuckergehalt des Harns, während sie in anderen Fällen, wie schon gesagt, Zucker bei ganz normalem Harn anzeigte. Auf eine besondere Ursache für den negativen Ausfall der Reaktion hat ferner Bechhold hingewiesen, und Dr. E. Belencki und ich haben seine Angaben insofern bestätigen können, als ein Quecksilbergehalt des Harns einen verzögerten Verlauf der Reaktion bedingen kann (siehe Kapitel VI unter den negativen Metallkatalysen). Der positive Ausfall bei normalem Harn läßt sich vielleicht hinreichend durch den Gehalt an gepaarten Glykuronsäuren⁷⁾ erklären, auf welche auch Sahl Rücksicht nimmt und deren Ausschluß für zweifelhafte Fälle⁸⁾ vorsieht⁹⁾.

¹⁾ Nobel, Weekbl. van het Nederl. Tijdschr. voor Geneesk. 23 (1887) I, 467.

²⁾ Jolles, Internat. klin. Rundschau Nr. 81 u. 82.

³⁾ Sahl, loc. cit. S. 82, Fußnote 10, S. 517.

⁴⁾ Siehe im folgenden.

⁵⁾ Pflüger, Schöndorff u. Wenzel, Pflügers Archiv 105 (1904) 121.

⁶⁾ Hammarsten, Zetschr. f. physiol. Chem. 50 (1906/07) 86; Pflügers Archiv 116 (1907) 517, Pflüger, Ebenda 116 (1907) 265, 558.

⁷⁾ Durch Kochen mit 1%iger Schwefelsäure wird der Paarling aufgespalten, eine Reaktion, die für den analytischen Nachweis der gepaarten Glykuronsäure von Wichtigkeit ist, da z. B. ein Phenylhydrazon nur aus der freien Glykuronsäure dargestellt werden kann.

⁸⁾ Ein Unterschied zwischen den gepaarten Glykuronsäuren und der Glukose besteht jedoch in bezug auf die Geschwindigkeit der Reduktion, die bei den ersteren im unaufgespaltenen Zustande nur eine geringe ist, zudem sind größere

Eine noch größere Bedeutung als die bisher besprochenen Reagenzien besitzen jedoch für die qualitative und quantitative Zuckerbestimmung die in den verschiedensten Variationen angewandten Kupferlösungen, über welche vorerst ein kurzer Ueberblick gegeben sei:

Zu den ältesten Vorschlägen¹⁾ bezüglich der Zusammensetzung des Kupferreagens gehören außer denen von Trommer und Fehling²⁾ selbst³⁾ die Angaben von Städeler-Krause⁴⁾, welche Vorschrift auch Schmidt⁵⁾ empfiehlt, von Pohl⁶⁾, von Gräber⁷⁾, von Löwe⁸⁾, welch letzterer, wie später Rossel⁹⁾, Glycerin-Kupferoxydation verwendet, da das Glycerin alles Kupferoxyd unter intensiver Bläuung der Flüssigkeit in Lösung hält¹⁰⁾, von Kraus¹¹⁾, von Strohl¹²⁾,

Mengen Glykuronsäure zur Reduktion des Nylander'schen Reagens notwendig, Mengen, die schon auf eine gewisse anormale Disposition zum Diabetes (eventuell auch alimentäre Glykoseurie) schließen lassen, da nach Paul Mayer, Berl. klin. Wochenschr. 36 (1899) 591, 617; Deutsche med. Wochenschr. 27 (1901) 248, 262, häufig beträchtliche Mengen gepaarter Glykuronsäuren ausgeschieden werden, bevor sich Zucker im Harn findet, denn die Oxydation zur Glykuronsäure, dem ersten Oxydationsprodukt des Zuckers, soll dem Organismus noch in Fällen möglich sein, wo er die totale Oxydationsfähigkeit für Traubenzucker schon eingebüßt hat

¹⁾ Siehe über den Nachweis von Glykuronsäure, welche zum Unterschied von Traubenzucker garungsunfähig ist: Sahli, loc. cit. S. 523, 524.

²⁾ Siehe speziell über Traubenzuckerbestimmung im Wein, Zeitschr. f. anal. Chem. 7 (1868) 493.

³⁾ Fehling, Rosers u. Wunderhebs Archiv f. physiol. Heilkunde (1848) 64; Ann. Chem. Pharm. 72 (1849) 106, 106 (1858) 75.

⁴⁾ Wie Fehling angibt, ist er zu der Ausarbeitung seiner Methode durch den analogen Vorschlag Barreswils angeregt worden, der wohl zuerst eine alkalische Kupfersulfatlösung für die quantitative Zuckerbestimmung angewandt hat. Ungefähr zur selben Zeit wie Fehling hat auch H. Schwarz, Ann. Chem. Pharm. 70 (1849) 54, die Barreswilsche Idee aufgegriffen.

⁵⁾ Städeler-Krause, Pharm. Zentralbl. 25 (1854) 936.

⁶⁾ Schmidt, Neues Jahrb. f. Pharm. 29 (1868) 270.

⁷⁾ Pohl, Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wissensch., Bd. 12.

⁸⁾ Gräber, zitiert nach Zeitschr. f. anal. Chem. 7 (1868) 490

⁹⁾ Löwe, Ebenda 9 (1870) 20, 224; 10 (1871) 452.

¹⁰⁾ Rossel, Schweiz. Wochenschr. f. Pharmazie 29 (1875) 442.

¹¹⁾ Das Glycerin findet sich daher auch in ganz modernen Vorschriften als Bestandteil der alkalischen Kupferlösung. So enthält das Reagens von Stutteleim, Pharm. Weekblad 48 (1911) 1201, 17,32 g Kupfersulfat, 100 g Glycerin und 20 g Natronlauge, zu 250 g in Wasser aufgelöst, und die Heinsche Lösung, welche Simrock, Münch. med. Wochenschr. 53 (1906) I, 865, als Modifikation der Trommerprobe empfohlen hat, enthält 2,0 g Kupfersulfat, 15 g Glycerin, 150 g 5%ige Kalilauge und 15 g Wasser. Da Chloroform bei der Ausführung der Reaktion stört, wird dem Harn zum Zweck der Konservierung Glycerin zugefügt

¹²⁾ Kraus, Neues Repert. f. Pharm. 22 (1873) 89.

¹³⁾ Strohl, Journ. Pharm. Chim. [4] 21 (1875) 191.

sowie von Lagrange¹⁾. Weiter die Vorschriften von Pavy²⁾, der die infolge des Ausfallens von Kupferoxyd bestehende Unsicherheit der Erkennung des Endpunktes bei der Zuckertitrierung mit Fehling'scher Lösung³⁾ durch einen Ammoniakzusatz vermeidet⁴⁾, von Geri ard⁵⁾, der zur Fehling'schen Lösung Zinkkalium zufügt, von Meyer⁶⁾, welcher gegen Ende der Titrierung mit Fehling'scher Lösung Chlorzink zusetzt, um durch den Zinkhydroxyniederschlag das Kupferoxydul mechanisch mitzureißen und so zum raschen Absetzen zu bringen, sowie von Schmiedeberg⁷⁾, nach welchem sich eine alkalische Kupferlösung, die statt Seignettesalz Mannit enthält, durch große Haltbarkeit auszeichnet.

Eine noch größere Abweichung von der Zusammensetzung der Kupferlösung nach Fehling zeigt das von Soldaini⁸⁾ vorgeschlagene, selbst durch längeres Kochen nicht veränderliche Reagens, das in einer alkalischen Lösung von Kaliumkupferkarbonat⁹⁾ besteht und durch Traubenzucker und Fruchtzucker, nicht aber durch Rohrzucker, Dextrin und lösliche Stärke¹⁰⁾ reduziert wird. Es eignet sich die Kupferkaliumkarbonatlösung insbesondere für den Nachweis von Invertzucker neben Rohrzucker, zu welchem Zweck Degener und Schweitzer¹¹⁾ Soldaini's Reagens für die Untersuchung der Produkte und Halbfabrikate der Zuckerfabriken

¹⁾ Lagrange. Compt. rend. 79 (1874) 1005, betont den Einfluß, den das Verhältnis des Alkalis zum neutralen, weinsauren Kupferoxyd auf die Haltbarkeit der Fehling'schen Lösung ausübt. Zu wenig Alkali bedingt, wie schon Fehling bekannt war, eine Zersetzung des Reagens, während zu viel Alkali den Zucker verändert. Lagrange benützt ein Reagens von folgender Zusammensetzung: 10 g neutrales, weinsaures Kupferoxyd, 400 g reine Natronlauge in 500 g destilliertem Wasser.

²⁾ Pavy. Chem. News 39 (1879) 77; Physiologie der Kohlehydrate, 1875.

³⁾ Ueber die Bestimmung des Endpunktes bei der Zuckertitrierung mit Fehling'scher Lösung siehe auch Moritz, Zeitschr. f. anal. Chem. 22 (1883) 48; Deutsches Archiv f. klin. Medizin 46 (1890) 217; Backeisen, Zeitschr. f. anal. Chem. 25 (1886) 529, Quinquand, Journ. Pharm. Chim. [5] 14 (1886) 462; Roß, Journ. f. anal. Chem. 4, 427.

⁴⁾ Mit beendeter Reduktion erscheint die Flüssigkeit farblos, wie auch bei der Zuckerbestimmung mittels der Violettschen Kupferlösung das Verschwinden der blauen Farbe den Endpunkt der Reaktion anzeigt [Siehe Pellet, Zeitschr. d. Vereins deutscher Zuckerind. (1906) 1012].

⁵⁾ Geri ard, Pharm. Journ. Trans. [3] Vol. 28, 52 (1892/93) 208.

⁶⁾ Meyer, Pharm. Zeitschr. f. Rußland 23 (1884) 202.

⁷⁾ Schmiedeberg, Chem.-Ztg. 9 (1885) 1432.

⁸⁾ Soldaini, Ber. d. chem. Ges. 9 (1876) 1126.

⁹⁾ Es werden nach Soldaini 15 g gefälltes Kupferkarbonat allmählich in der Wärme in 1400 ccm Kaliumbikarbonatlösung, enthaltend 416 g Kaliumbikarbonat, aufgelöst.

¹⁰⁾ Auch Weinsäure, Harnsäure und normaler Harn verändern das Reagens nicht, wohl aber Gerbsäure und Ameisensäure, welche daraus in der Wärme Kupferoxydul abscheiden.

¹¹⁾ Degener u. Schweitzer, Zeitschr. d. Vereins f. Rubenzuckerind. 24 (1895) 188.

empfohlen haben¹⁾. Nach Parius²⁾ geschieht der qualitative Nachweis von Invertzucker neben Rohrzucker am besten in der Weise, daß man 10 g Zucker in 50 ccm Wasser löst, filtriert, 25 ccm des Filtrates zu 50 ccm siedender Soldainischer Lösung setzt und nach einer Kochdauer von 5 Minuten das Kupferoxyd abfiltriert. Ferner hat Sidersky³⁾ den Invertzucker mit Soldainischer Lösung bestimmt. Auch Ost⁴⁾ benutzt zur Invertzuckerbestimmung eine Kupferkalkumkarbonatlösung, und zwar in einer von ihm selbst ausgeprobten Zusammensetzung⁵⁾, da sich das ursprüngliche Soldainische Reagens zur Auffindung reduzierender Substanzen nicht eignet und sich für die Handelsanalysen als fast wertlos erwiesen hat⁶⁾. Vorschriften zur Herstellung von Soldainischer Lösung sind ferner von Striegler und Scheller⁷⁾ gegeben worden. Striegler⁸⁾ zieht die Soldainische Lösung der Fehlingschen vor, während Baumann und Otto⁹⁾ die letztere für geeigneter halten¹⁰⁾. Eine Zusammensetzung von der Art des Soldainischen Reagens bildet auch die Voraussetzung für die quantitative Zuckerbestimmung nach Bang¹¹⁾, da das Kupferoxydul sich nur dann mit Rhodankalium zu dem weißen, luftbeständigen Kupferrhodanur umsetzt, wenn die Lösung statt Alkalihydroxyd das viel schwächer basische Karbonat enthält, das auch auf Rhodankalium allein wirkungslos ist. Es hat sich die Methode von Bang auch in der Praxis der Blutzuckerbestimmung bewährt¹²⁾, die für die Beurteilung des Diabetes mellitus um so mehr in Betracht fällt, als die Vermehrung des Blutzuckers nicht bloß einer Vermehrung des Harnzuckers parallel geht¹³⁾, sondern nach Reicher und Stein¹⁴⁾ der letzteren vorausgeht und nachhinkt, indem der Organismus einen erhöhten Blutzuckergehalt zu Zeiten

¹⁾ Nach diesen Autoren sind noch 0,0014 g Invertzucker sicher nachweisbar.

²⁾ Parius, Chem.-Ztg. 12 (1888) 741, 1316.

³⁾ Sidersky, Journ. fabr. sucre 29, 497, Chem.-Ztg. 12 (1888) R. 199, *Traité d'analyse des matières sucrées*.

⁴⁾ Ost, Zeitschr. f. anal. Chem. 29 (1890) 637, Ber. d. chem. Ges. 23 (1890) 1035, 24 (1891) 1634; Chem.-Ztg. 19 (1895) 1784, Zeitschr. d. Vereins f. d. Rübenzuckerind. d. deutschen Reiches (1890) 861.

⁵⁾ Ueber die Zuckerbestimmung mit Ostscher Lösung siehe auch Schmoege, Zeitschr. d. Vereins f. d. Rübenzuckerind. d. deutschen Reiches (1891) 785; Ber. d. chem. Ges. 24 (1891) 8610.

⁶⁾ Zeitschr. d. Vereins f. d. Rübenzuckerind. d. deutschen Reiches (1887) 145, (1888) 722, (1889) 933, (1890) 19, 51; siehe auch das Zirkular d. Vereins f. d. Rübenzuckerind. d. deutschen Reiches vom 6. Juni 1890.

⁷⁾ Striegler, Zeitschr. f. Zuckerind. 39 (1910) 778, Scheller, Deutsche Zuckerind. 14 (1889) 1098.

⁸⁾ Striegler, Zeitschr. f. Rübenzuckerind. 40 (1911) 964.

⁹⁾ Baumann u. Otto, Zeitschr. f. Zuckerind. 41 (1898) 685.

¹⁰⁾ Die beiden Autoren arbeiten nach Herzfelds Methode.

¹¹⁾ Bang, Biochem. Zeitschr. 2 (1906) 271.

¹²⁾ Hegler, Verhandl. d. Ges. deutscher Naturforscher u. Ärzte [2] 2 (1912) 54.

¹³⁾ Hegler, loc. cit. vorige Fußnote.

¹⁴⁾ Reicher u. Stein, Verhandl. d. Ges. deutscher Naturforscher u. Ärzte [2] 2 (1912) 57, [2] 2 (1913) 82; Biochem. Zeitschr. 37 (1911)

zeigen kann, wo die Niere noch imstande ist, allen Zucker zurückzuhalten, oder wo nach einer entsprechenden Behandlung schon aller Zucker aus dem Harn verschwunden ist. Für die Feststellung initialer Fälle wie für die Prognose ist daher die Kenntnis des Blutzuckerwertes von Bedeutung. Reicher und Stein bedürfen für ihre auf der Furfurolreaktion von Molisch-v. Udránszky basierende, sehr genaue Bestimmungsmethode 8—4 ccm Blut. Noch weniger, nur 1 ccm Blut, ist nach dem Verfahren von Forschbach und Severin¹⁾ nötig, welche die Rhodankupfermethode von Bang in eine kolorimetrische umgewandelt haben. Um das von Ehrenberg²⁾ behauptete und von Knauer und Schulz³⁾ bestätigte Auftreten von Glykosurie bei depressiven Gehirnkrankungen, welches Tintemann⁴⁾ teilweise in Zweifel gezogen hatte, nachzuprüfen, hat auch Offler (loc. cit.) versucht, die Methodik zur Bestimmung geringer Traubenzuckermengen zu verfeinern und für die Blutzuckerbestimmung tauglich zu machen⁵⁾.

Hinsichtlich weiterer Vorschläge zur Zuckerbestimmung mittels alkalischer Kupferlösungen sei erwähnt, daß Maly⁶⁾ auf Grund seiner und Kühne's⁷⁾ Beobachtung, daß schwach zuckerhaltiger Harn die Fehling'sche Lösung zwar beim Kochen reduziert, ohne daß es jedoch zu einer Abscheidung von Kupferoxydul kommt, und daß diese Hemmungswirkung des Harns in der Hauptsache durch den Harnfarbstoff bedingt wird⁸⁾, ein Digerieren des Urins mit Tierkohle empfiehlt⁹⁾. Seegen¹⁰⁾ schreibt vor, diese Behandlung mehrere Male zu wiederholen, bis völlige Entfärbung stattfindet. Noch besser ist es nach Seegen, die

¹⁾ Siehe v. Minkowski, Verhandl. d. Ges. deutscher Naturforscher u. Aerzte [2] 2 (1912) 57.

²⁾ Ehrenberg, Monatsschr. f. Psychiatrie u. Neurologie 25 (1909) Heft 1, zitiert nach Offler, Zeitschr. f. physiol. Chem. 75 (1911) 71.

³⁾ Knauer u. Schulz, Allg. Zeitschr. f. Psychiatrie 66 (1909) Heft 5, zitiert nach Offler, loc. cit.

⁴⁾ Tintemann, Allg. Zeitschr. f. Psychiatrie 29 (1872) 294.

⁵⁾ Vgl. über Zuckerbestimmung im Blut auch Lafon, Compt. rend. Soc. Biol. (1907) 948; Moeckl u. Frank, Zeitschr. f. physiol. Chem. 64 (1910) 333 u. 65 (1910) 323; Dengo Takahashi, Biochem. Zeitschr. 37 (1911) 80.

⁶⁾ Maly, Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wissensch., März 1871.

⁷⁾ Kühne sagt in seinem Lehrbuch: „Der normale Harn muß demnach Stoffe enthalten, welche, mit freiem Alkali gemischt, Kupferoxydul in Lösung zu halten vermögen“.

⁸⁾ Kühne (siehe S. 520 seines Lehrbuchs) hatte, gestützt auf Versuche von Winogradoff, das Kreatinin als wesentlichen Hemmungsfaktor für die Kupferoxydulabscheidung erkannt. Nach Maly ist jedoch der Einfluß des Farbstoffs bedeutend größer als der des Kreatinins. Auch andere dem Harn durch Tierkohle entzehrte Substanzen, wie Oxalursäure, zieht Maly in Betracht.

⁹⁾ Die Empfindlichkeit bleibt jedoch auch so hinter der einen reinen Zuckerlösung zurück, wie sich denn überhaupt Seegen (aus dem 64. Bd. d. Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wissensch., 2. Abt., Juniheft 1871) damals für alle Zuckerproben des Harns dahin ausgesprochen hat, daß sie bei kleinen Mengen unzuverlässig sind.

¹⁰⁾ Seegen, Archiv f. d. ges. Physiol. 5 (1872) 375; siehe auch Seegen, Zentralbl. f. d. med. Wissensch. 13 (1875) 323.

auf dem Filter befindliche Kohle mit Wasser auszuwaschen und im Waschwasser den Zucker nachzuweisen¹⁾. Nach Worm-Müller²⁾ soll die Seegensche Methode keine besonderen Vorteile bieten³⁾. Worm-Müller⁴⁾ selbst hat sich eingehend mit der Reduktion des Kuprihydroxyds durch Traubenzucker⁵⁾ beschäftigt und die Worm-Müllersche Probe liefert nach Pflüger, Schondorff und Wenzel⁶⁾ ausgezeichnete Resultate, während Hammarsten (loc. cit.) in seiner Polemik mit Pflüger auch dieser Methode vorwirft, daß sie nicht auf einem einwandfreien Prinzip basiere. Bei dieser Probe ist nicht auf Eintritt oder Nichtentritt der Reaktion abgestellt, sondern darauf, daß die ziegelrote Farbe des Kupferoxyduls zum Vorschein kommt. Ist der Ausfall ein negativer, so kann dies durch fällungshindernde Substanzen verursacht sein, deren Einfluß sich jedoch durch Verdünnen bis zu einem gewissen Grade eliminieren läßt.

Es ist diese Probe auch zum Nachweis von geringen Zuckermengen⁷⁾ im Harn geeignet⁸⁾. Dies ist nach Campani⁹⁾ auch der Fall bei seiner Methode

¹⁾ Bei quantitativen Zuckerbestimmungen darf Kohle nicht verwandt werden, da dieselbe bedeutende Mengen Zucker zurückhält.

²⁾ Worm-Müller, Pflügers Archiv 27 (1882) 22.

³⁾ Immerhin hat sie sich bis heute erhalten und wird häufig benutzt.

⁴⁾ Worm-Müller u. Hagen, Pflügers Archiv 22 (1880) 325, 332, 346, 348, 354, 23 (1880) 221.

⁵⁾ Die Resultate von Worm-Müller stimmen überein mit denen von Habermann u. Honig, Anz. d. kaiserl. Akad. d. Wissensch. in Wien 18 (1881) 18, welche bei Traubenzucker, Fruchtzucker und Invertzucker den Eintritt der Reduktion gleich nach dem beginnenden Sieden der Lösung beobachteten. Dagegen war der Verlauf der Reduktion bei der Dextrose ein bedeutend langsamerer als bei der Lävulose und dem Invertzucker. Eine beträchtliche Beschleunigung der Reduktion gegenüber dem Verlauf in neutraler Lösung konstatierten Habermann u. Honig in Gegenwart von Barythydrat, analog wie Hefner, Chem. News 39 (1879) 197; The Analyst 6, 218, für die ammoniakhaltige Fehlingsche Lösung nach Pavy die Abhängigkeit der Reduktionsfähigkeit vom Natrongehalt erkannte. Rohrzucker wirkt erst nach mehrstündigem Kochen, infolge einer vorhergehenden Inversion, reduzierend. Für den Milchzucker haben Habermann u. Honig, Monatsh. f. Chem. 5 (1884) 208, gleichfalls eine seiner Oxydation voraus gehende Inversion in Galaktose und Glukose festgestellt.

⁶⁾ Pflüger, Schondorff u. Wenzel, Pflügers Archiv 105 (1904) 121.

⁷⁾ Siehe über die Empfindlichkeit der Zuckerproben des Harns die vergleichende Untersuchung von Rosenfeld, Deutsche med. Wochenschr. 14 (1888) 451, 479, welcher für die Trommersche Probe 0,25% als Empfindlichkeitsgrenze feststellte. Von anderen Reaktionen gibt er an, daß sie bis auf 1/100% gehen können.

⁸⁾ Man verfährt bei 0,3—0,1% Zucker in der Weise, daß man 8 ccm Kupferlösung mit 5,5 ccm Seignettesalzlösung mischt und nach dem Erhitzen zu 5 ccm Harn gibt. Unter Umständen zeigt sich nun die abgekühlte Flüssigkeit im durchfallenden Licht noch blau, während im auffallenden Licht eine weißliche Opaleszenz die Gegenwart von suspendiertem Kupferoxydul verrät. Man wiederholt nun den Versuch mit 2 ccm Kupferlösung auf 2,5 ccm Seignettesalzlösung und verfährt wie angegeben. Erhält man auch jetzt nur die opaleszierende Flüssigkeit,

für den Nachweis des Traubenzuckers und Milchezuckers mit Hilfe einer Mischung von konzentriertem Bleiessig mit einer verdünnten Lösung von kristallisiertem Kupriazetat¹⁾. Noch $\frac{1}{1000}$ % Glukose ist nach Campani durch eine Gelbfärbung der Flüssigkeit und das allmähliche Ausfallen eines ebenso gefärbten Niederschlages nachweisbar, wenn man zu 5 ccm des Reagens die fröhlige Lösung setzt und zum Sieden erhitzt, während höher als 1 %ige Lösungen sich nach einigen Minuten Kochdauer orangefarbt färben und einen orangefarbenen Niederschlag absetzen, der allmählich schmutzig wird. Verdünnte Milchezuckerlösungen geben unter gleichen Bedingungen gelbe, konzentrierte dagegen rote Lösungen und einen ziegelroten Niederschlag. Campanis Zuckernachweis kann auch umgekehrt zur Prüfung auf Kupferspuren angewandt werden, wobei eine Lösung von Traubenzucker und Bleiessig als Reagens dient.

Bei weitem die größte Anzahl der Autoren haben ihr Interesse auf die einfache alkalische Kupferlösung und auf die Fehling'sche Flüssigkeit konzentriert, um die günstigsten Bedingungen für die Zucker-oxydation und für die Bestimmung der reduzierenden Zucker neben höheren Kohlenhydraten herauszufinden. Die meisten vor der grundlegenden Untersuchung von Soxhlet in Vorschlag gebrachten quantitativen Verfahren haben heute nur noch historischen Wert. Hierbei gehören außer einer großen Zahl der schon weiter oben genannten Methoden das 1851 von Mulder²⁾ zur Bestimmung von Dextrose in Rohrzucker³⁾ angegebene und später von Grätano⁴⁾ auf invertzucker beschränkte gewichtsanalytische Verfahren⁵⁾, die gleichfalls gewichtsanalytische Methode von Girard und Laborde⁶⁾, welche Krause⁷⁾ zur Traubenzuckerbestimmung in Rubensaft anwandte⁸⁾, das kolorimetrische Verfahren, welches Vivien⁹⁾ zur Be-

so nimmt man auf 2,5 ccm Seignettesalzlösung nur 1,5 oder 1 ccm Kupferlösung, wodurch sich bis zu 0,03 % Zucker nachweisen lassen.

¹⁾ Campani, Archiv d. Pharm. 198 (1872) 51.

²⁾ Bekanntes als das Reagens von Campani ist die Barfoed'sche Lösung, in welcher ebenfalls Kupferazetat zur Verwendung kommt, welches Salz sich in wässriger Lösung gegenüber Traubenzucker infolge seiner weitgehenden Hydrolyse in Kuprihydroxyd und Essigsäure wie eine gewöhnliche alkalische Kupferlösung verhält.

³⁾ Mulder, Scheikundige Onderzoekingen 5, 397; siehe Grätano, Anleitung zur quant. Analyse, 5. Aufl., S. 838; vgl. auch Brunner, Zeitschr. f. anal. Chem. 11 (1872) 32.

⁴⁾ Danach wird die von dem zu untersuchenden, abgewogenen Rohrzucker hergestellte Lösung mit der alkalischen Kupferlösung 1 Stunde lang auf 60° erhitzt, worauf man das reduzierte Kupferoxydul schnell abfiltriert und nach dem Glühen und der Oxydation mit rauchender Salpetersäure wägt, worauf sich der Traubenzuckergehalt aus dem Gewicht des Kupferoxyds berechnen läßt, wenn man die Menge Kupferoxyd kennt, die von 1 g Traubenzucker reduziert wird.

⁵⁾ Grätano, Zeitschr. f. anal. Chem. 17 (1878) 155.

⁶⁾ Neubauer bestimmte die Menge Kupferoxyd, welche 1 g Glukose zu reduzieren vermag.

⁷⁾ Girard u. Laborde, Dinglers. polyt. Journ. 220 (1876) 257.

⁸⁾ Krause, Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 12 (1874) 17.

⁹⁾ Danach wird der frisch abgepreßte, mit Bleiessig geklärte, hierauf durch Kohlensäurefällung bleifrei gemachte und bis zur alkalischen Reaktion mit Natrium-

stammung von weniger als 0,1% Traubenzucker neben Rohrzucker vorgeschlagen hat¹⁾ und das Verfahren von Weil²⁾, von Mohr³⁾ sowie viele andere mehr. Bei der eminenten Bedeutung, welche die quantitative Ermittlung von reduzierendem Zucker für die Praxis der Zuckerfabriken, für die Lebensmittelchemie, sowie für die physiologische Chemie besitzt, ist es nicht zu verwundern, daß eine Arbeit, welche die Grundfesten der ganzen gebräuchlichen Zuckerbestimmung erschütterte und den Wert der früheren Zuckeianalysen in ein höchst zweifelhaftes Licht rückte, in der wissenschaftlichen Welt die größte Bestürzung hervorgerufen mußte.

Vor 1880 kannte man nur eine Fehlerquelle, die vor allem für die Harn- und Blutanalyse⁴⁾ in Betracht kam und durch die Gegenwart anderer, die Kupferlösung ebenfalls reduzierender Körper in der Untersuchungslösung bedingt war. Für das Blut hatte Cazeneuve⁵⁾ gezeigt und gegenüber der gegenteiligen Behauptung von d'Arsonval⁶⁾ und Picard⁷⁾ aufrechterhalten⁸⁾, daß außer dem Zucker noch andere reduzierende Stoffe zugegen sind, welche die Zucker-

karbonat versetzte Saft (nachdem er zuvor 15 Minuten zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten filtriert worden ist) bei 90–100° C mit überschüssiger Fehlingscher Lösung versetzt. Dann digeriert man 1 Stunde im Wasserbad, läßt den Niederschlag gut absetzen, wäscht ihn mit heißem Wasser mehrmals aus, filtriert, trocknet, glüht und wägt das gebildete Kupferoxyd, dessen Gewicht mit 0,4584 multipliziert den Dextrosegehalt in Gewichtsprozenten gibt. Auf Ruben läßt sich der Wert leicht umrechnen, da 100 Teile Ruben 95 Teile Saft liefern. Bei der Methode ist rasches Arbeiten notwendig, damit die alkalische Reaktion bis zum Schluß erhalten bleibt. Eine Säuerung der Flüssigkeit hatte die Inversion von Rohrzucker zur Folge.

¹⁾ Vivien, *Sucres indigènes* 21, 3.

²⁾ Man löst 10 g des fraglichen Zuckers in 200 ccm Wasser und fugt 10 ccm einer Kupferlösung hinzu, die zur Reduktion 10 mg Glukose bedarf. Bei mehr als 0,1% Traubenzucker tritt beim Kochen völlige Entfärbung ein und es sind dann die gewöhnlichen Bestimmungsmethoden anwendbar. Bei geringeren Zuckermengen ist dagegen die Entfärbung mehr oder weniger unvollständig und durch Vergleich der Färbung mit zehn gleich behandelten Lösungen, von denen eine zuckerfrei ist, während jede folgende Probe 1 mg Mehrgehalt an Glukose aufweist, gelingt es, den Traubenzuckergehalt des Rohrzuckers zu ermitteln.

³⁾ Weil, *Zeitschr. f. anal. Chem.* 11 (1872) 284.

⁴⁾ Mohr, *Zeitschr. f. anal. Chem.* 12 (1873) 296.

⁵⁾ Auch für andere Lösungen kann jedoch diese Fehlerquelle in Betracht kommen. So zeigten Rumpf u. Heinzeiling, *Zeitschr. f. anal. Chemie* 9 (1870) 358, für die Traubenzuckerbestimmung neben Dextrin, daß dieses letztere auf die Fehlingsche Lösung einwirkt, so daß zuviel Zucker gefunden wird. Dagegen hat Gercock, *Ber. d. chem. Ges.* 30 (1897) 2865, die Behauptung von Jovitschitsch, *Ebenda* 30 (1897) 2431, widerlegt, daß auch Mineralsäuren die Fehlingsche Lösung reduzieren.

⁶⁾ Cazeneuve, *Compt. rend.* 88 (1879) 595.

⁷⁾ d'Arsonval, *Compt. rend.* 88 (1879) 753.

⁸⁾ Picard, *Compt. rend.* 88 (1879) 755.

⁹⁾ Cazeneuve, *Compt. rend.* 88 (1879) 864.

titrierung mit Fehlingscher Lösung, welcher sich Claude Bernard¹⁾ zur Bestimmung des Blutzuckers bediente, zu beeinflussen vermögen.

Ähnliches gilt für den Harn, bei welchem, wie Leo²⁾ betonte, andere reduzierende Substanzen die Ursache dafür sind, daß die durch Titrierung mit Fehlingscher Flüssigkeit gefundenen Werte höher liegen als die nach der Polarisations- oder Garungsmethode ermittelte Zuckergehalt, und zwar kann es sich dabei sowohl um Arzneistoffe³⁾, Kampfer, Morphin, Phenole, z. B. p-Kresol, Salzyl, Salol, Thallin, Santonin, Chrysophansäure und Saccharin, wie um gewöhnliche Harnbestandteile handeln⁴⁾, unter denen das Kreatinin an erster Stelle zu nennen ist⁵⁾. Für den qualitativen Nachweis sind diese reduzierenden Harnbestandteile nicht so gefährlich und ihre Entfernung, welche Focke⁶⁾, Allen⁷⁾ und Johnson⁸⁾ vorgeschlagen haben, läßt sich vermeiden, da sich das hauptsächlich in Betracht kommende Kreatinin durch die Art seiner Reduktionswirkung vom Zucker unterscheidet, indem es, wie Neumayer⁹⁾ konstatierte und Cipollina¹⁰⁾ bestätigt hat, das Kupferoxyd zu gelbem Kupferoxydulhydrat statt zu rotem Kupferoxydul¹¹⁾ reduziert¹²⁾, wodurch der gelbe bis orangegelbe Ausfall der Trommerprobe bedingt ist, wenn statt einer reinen Zuckerköslung ein zuckerhaltiger Harn in Anwendung kommt. Durch Aufspaltung des Kreatinins zu Kreatin, das die Reaktion nicht gibt unter dem Einfluß von viel Alkali, erhält man auch im Harn die rein rote Zuckerfärbung. Auch hat Pellet¹³⁾ auf die für Melassebestimmungen wichtige Tatsache hingewiesen, daß die Fehlingsche

¹⁾ Claude Bernard, *Leçons sur le diabète et la glycogénèse animale*, 1878, S. 198.

²⁾ Leo, *Virchows Archiv f. pathol. Anat.* 107 (1887) 99.

³⁾ Neumann-Wender, *Pharm. Post* 26 (1893) 573, 614; Jolles, *Zentralbl. f. innere Medizin* 15 (1894) 1025; Glan, *Deutsche Med.-Ztg.* 16 (1895) 689; Pansini, *Berl. klin. Wochenschr.* 31 (1894) 1106.

⁴⁾ Siehe die Zusammenstellung der bei der Ausführung der Trommerschen und Nylanderschen Probe in Betracht zu ziehenden reduzierenden Harnbestandteile bei Buckner, *Ärztliche Rundschau* (1879) Nr. 42—44.

⁵⁾ Auch die gepaarten Glykuronsäuren sind von großer Wichtigkeit. Ueber deren Unterscheidung von reduzierendem Zucker siehe dieses Kapitel bei der Nylanderschen Probe.

⁶⁾ Focke, *Apotheker-Ztg.* 9 (1894) 559.

⁷⁾ Allen, *Analyst* 19, 178.

⁸⁾ Johnson, *Pharm. Journ. Trans.* [3] Vol. 25, 54 (1894/95) 24.

⁹⁾ Neumayer, *Deutsches Archiv f. klin. Medizin* 67 (1900) 195.

¹⁰⁾ Cipollina, *Deutsche med. Wochenschr.* 27 (1901) 440.

¹¹⁾ Auch Traubenzucker gibt nach Sahli, sein Lehrbuch, 1905, S. 513, zur Bildung von gelbem Kuprohydroxyd neben Kupferoxydul Veranlassung, besonders bei relativ geringem Alkaligehalt, aber das Kupferoxydul überwiegt.

¹²⁾ In Gegenwart von viel Alkali kann die gelbe Trommerprobe als empfindlicher Kreatininnachweis betrachtet werden; absolut zuverlässig ist er jedoch nicht, da nach Cipollina bei größerer Konzentration und bei geringerer Alkalinität auch andere Substanzen, vor allem Glykozyamin und Glykozyamidin die Reaktion geben.

¹³⁾ Pellet, *Bull. Ass. Chim.* 14, 145.

Lösung schon bei $\frac{1}{4}$ stündigem Erhitzen auf 77–80° durch Trauben- oder Invertzucker reduziert wird, während andere reduzierende Substanzen erst bei 100° eine merkliche Wirkung ausüben. Es stimmt dies mit der Angabe von Pflüger, Schöndorff und Wenzel¹⁾ überein, daß bei der Trommertschen Probe, die am besten so angestellt wird, daß man den Harn mit $\frac{1}{2}$ seines Volumens Kalilauge oder Natronlauge und dann tropfenweise unter Röhrteln mit Kupfersulfatlösung (1:10) versetzt, bis ein geringer Ueberschuß von Kuprihydroxyd ungelöst bleibt²⁾, ein einwandfreier Zuckernachweis dann geführt ist, wenn sich das Kupferoxydul schon vor dem Kochen des Reaktionsgemisches ausscheidet. Treten beim vorsichtigen Mischen der Reagenzien mit dem Harn Trübungen resp Niederschläge auf, so liegt wahrscheinlich kein Zucker vor, und um andere reduzierende Harnbestandteile handelt es sich, wenn die Reduktion³⁾ nicht beim Kochen eintritt, sondern beim nachherigen Abkühlen der Flüssigkeit.

Dagegen hat die quantitative Harnanalyse, wie lange bekannt ist, mit der durch andere Körper verursachten Reduktion der alkalischen Metallsalzlösungen immer zu rechnen.

Schwerwiegender jedoch als die eben erwähnte Fehlerquelle, mit der diese Art der Zuckerbestimmung in physiologischen Flüssigkeiten nun einmal behaftet ist, war jedoch die Beobachtung von Soxhlet⁴⁾, daß das Reduktionsverhältnis des Invertzuckers, seiner Komponenten, Trauben- und Fruchtzucker, der Galaktose sowie der Maltose zu alkalischer Kupferlösung⁵⁾ nicht konstant, sondern variabel ist und abhängt von der Konzentration der aufeinander wirkenden Lösungen. Für Traubenzucker, Fruchtzucker, Invertzucker und Galaktose bewirkt eine Verdünnung der Kupferlösung wie auch der zuckerhaltigen Flüssigkeit⁶⁾ eine Erniedrigung, ein Kupferüberschuß dagegen eine Erhöhung des Reduktionsvermögens⁷⁾ der betreffenden Zuckerart, und zwar um so mehr, je höher der Kupferüberschuß in der Flüssigkeit und je konzentrierter diese ist, während bei der Mal-

¹⁾ Schöndorff u. Wenzel, loc. cit. dieses Kapitel

²⁾ Siehe Sahli, Lehrbuch, 1905, S. 518.

³⁾ Meist zu gelbem Kupferoxydulhydrat.

⁴⁾ Soxhlet, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 21 (1880) 227.

⁵⁾ Für das Knappsche und Sachs'sche Reagens (loc. cit.) hat Soxhlet im allgemeinen ein dem Verhalten gegenüber Fehlingscher Lösung paralleles festgestellt. Reduziert ein Zucker die Fehlingsche Lösung weniger als Glukose, so tut er dies (jedoch nur qualitativ, außer beim Milchsucker, der gegenüber Fehlingscher Lösung dieselbe Reduktionsverminderung zeigt wie gegenüber Sachs'scher Lösung) auch gegenüber der Knappschen und Sachs'schen Flüssigkeit. Nur die Lävulose und infolgedessen auch der Invertzucker verhalten sich umgekehrt.

⁶⁾ Es wird z. B. unverdünntes Fehlingsches Reagens von $\frac{1}{2}\%$ igen Invertzuckerlösungen um 0,6 % mehr verbraucht als von 1%igen, ein Unterschied, der sich bei vierfacher Verdünnung der Fehlingschen Lösung verwischt.

⁷⁾ Dies macht sich im Verlaufe einer und derselben Titrierung dadurch geltend, daß die ersten zu Fehlingscher Lösung hinzugegebenen Kubikzentimeter einer zuckerhaltigen Flüssigkeit mehr Kupferoxyd reduzieren als die folgenden, da die ersten auf einen größeren Kupferoxydüberschuß treffen.

tose umgekehrt eine Verdünnung der Kupfer- und Zuckerlösung das Reduktionsvermögen erhöht¹⁾.

Traubenzucker 0,5 g in 1%iger Lösung = 105,2 ccm (Fehlings Lösung unverdünnt),

Traubenzucker 0,5 g in 1%iger Lösung = 101,1 ccm (Fehlings Lösung + 4 Vol. H₂O),

Fruchtzucker 0,5 g in 1%iger Lösung = 97,2 ccm (Fehlings Lösung unverdünnt),

Fruchtzucker 0,5 g in 1%iger Lösung = 98,0 ccm (Fehlings Lösung + 4 Vol. H₂O),

Invertzucker 0,5 g in 1%iger Lösung = 101,2 ccm (Fehlings Lösung unverdünnt),

Invertzucker 0,5 g in 1%iger Lösung = 97,0 ccm (Fehlings Lösung + 4 Vol. H₂O),

Galaktose 0,5 g in 1%iger Lösung = 98 ccm (Fehlings Lösung unverdünnt),

Galaktose 0,5 g in 1%iger Lösung = 94 ccm (Fehlings Lösung + 4 Vol. H₂O),

Maltose 0,5 g in 1%iger Lösung = 64,2 ccm (Fehlings Lösung unverdünnt),

Maltose 0,5 g in 1%iger Lösung = 67,5 ccm (Fehlings Lösung + 4 Vol. H₂O).

Die Ursache der merkwürdigen Soxhletschen Entdeckung, welche in der Zuckerchemie eine förmliche Umwälzung heraufbeschworen hat, sucht Degener²⁾ in der Bildung eines unbekannten Doppelsalzes, welche bei gleichzeitigem Zusammentreffen von Seignettesalz, Alkali und Kupfersulfat stattfinden soll, in ähnlicher Weise wie nach Salkowski³⁾ auch bei der einfachen Trommerprobe intermediär eine Zucker-Kupfer-Verbindung⁴⁾ entsteht, deren Bildung die erste Phase der Trommerschen Reaktion repräsentieren würde, während die zweite Phase derselben durch die Auflösung der Kupfer-Zucker-Verbindung in überschüssigem Alkali und der nachfolgenden Zersetzung gegeben wäre, wobei sich parallel mit der Oxydation des gesamten Zuckers alles Kupfer als Oxydul abscheidet.

Es ist überflüssig zu sagen, daß in der Folge bei den mit Fehlingscher Lösung ausgeführten Zuckerbestimmungen den neuen Gesichtspunkten Rechnung getragen wurde, welche Soxhlets Untersuchung ergeben hat. Derartige Bestim-

¹⁾ Ein Kupferüberschuß beeinflusst hier das Reduktionsvermögen nicht.

²⁾ Degener, Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerind. 18 (1889) 849, 19 (1890) 786

³⁾ Salkowski, Archiv d. Physiol. 6 (1872/73) 220, hat gezeigt, daß sich der Traubenzucker mit dem Kupfer verbindet und daß ein unlöslicher Niederschlag, der aus einem Gemisch von Kuprihydroxyd mit einer Traubenzucker-Kupfer-Verbindung besteht, gebildet wird beim unvorsichtigen Zusatz von Kupfersulfat zum diabetischen Harn. Vollständig läßt sich der Zucker ausfällen, wenn man 2 bis 3 ccm Natronlauge (spez. Gew. 1,32) zu 10 ccm einer 2%igen Traubenzuckerlösung fügt, mit Wasser verdünnt und nun unter beständigem Umrühren so viel Kupfersulfat einfließen läßt, bis die Reaktion nur mehr schwach alkalisch ist.

⁴⁾ Siehe darüber auch Sahli, Lehrbuch, 1905, S. 518, 545.

mungen sind, außer von Soxhlet¹⁾ selbst, ausgeführt worden von Allihn²⁾, dessen Methode gleich nachher von Salomon³⁾ mit gutem Erfolge angewandt wurde⁴⁾, von Hehner⁵⁾, Urech⁶⁾, Baumann⁷⁾, Herzfeld⁸⁾, der, wie auch Patterson⁹⁾, mit Hilfe Fehlingscher Lösung den Rohrzucker auf Invertzucker prüfte¹⁰⁾, von Wein¹¹⁾, welcher auf gewichtsanalytischem Wege die Maltose mit Fehlings Reagens bestimmte, von Munk¹²⁾, von Moritz¹³⁾, der wie auch Gregor¹⁴⁾ Pavy's Prinzip anwendet, O'Sullivan¹⁵⁾, Lehmann¹⁶⁾, Hönig und Schubert¹⁷⁾ sowie Sulc¹⁸⁾, welche die Reduktionswirkung der Lävulose ermit-

¹⁾ Soxhlet, Journ f prakt. Chem 21 (1880) 227.

²⁾ Allihn, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. 3 (1879) 230; Zeitschr. f. anal. Chem 18 (1879) 848, 20 (1881) 484, vgl. auch Journ. f. prakt. Chem [N. F.] 22 (1880) 52, siehe über eine Modifikation des Verfahrens von Allihn, Zeitschr. f. anal. Chem 47 (1908) 235

³⁾ Salomon, Journ f prakt. Chem. [N. F.] 28 (1883) 82; Repertorium d. anal. Chem. 1 (1881) 309

⁴⁾ Siehe auch über die Zuckerbestimmung nach Allihn: Foimanék, Zeitschr. f. Untera. d. Nahrungs- u. Genussm 1 (1887) 820; Utz, Pharm. Ztg. 45 (1900) 998

⁵⁾ Hehner, Analyst 6, 218

⁶⁾ Urech, Ber d. chem. Ges. 17 (1884) 1539; siehe auch Derselbe, Ebenda 15 (1882) 2687. Urech kam es im wesentlichen auf eine rationelle Formulierung der Reduktionsgeschwindigkeit an, eine Aufgabe, die er jedoch als nicht befriedigend gelöst betrachtete. Vgl. Urech, Ber d. chem. Ges 22 (1889) 318.

⁷⁾ Baumann, Zeitschr. f. Zuckerind. 40 (1911) 778, 42 (1913) 824.

⁸⁾ Herzfeld, Deutsche Zuckerind. 11 (1886) Nr. 9; siehe auch Dinglers polyt. Journ 257 (1885) 422; Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerind. 35 (1906) 967; Chem.-Ztg. 9 (1885) 165.

⁹⁾ Patterson, Dinglers polyt. Journ 257 (1885) 422. Ueber die Methode von Patterson und Brigart siehe Wolf, Zuckerind. Nr. 27, Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerind. 23 (1894) 791. Bruhns u. Volpert, Deutsche Zuckerindustrie 11 (1886) 1225, halten die von Wolf vorgeschlagene Modifikation der Brigartschen Invertzuckerbestimmung für unbequem.

¹⁰⁾ Siehe demgegenüber Bodenbender, Dinglers polyt. Journ 257 (1885) 420; Chem.-Ztg. 9 (1885) 70, 105; Chem. Zentralbl. [3] 16 (1885) 42, 149; Bodenbender u. Scheiler, Zeitschr. f. Zuckerind. 37 (1908) 138, welcher der Ansicht ist, daß man mit Fehlingscher Lösung Invertzucker neben Rohrzucker nicht genau bestimmen kann.

¹¹⁾ Wein, Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 25, 186, Chem.-Ztg. 10 (1886) 22.

¹²⁾ Munk, Virchows Archiv f. pathol. Anat. 105 (1886) 68.

¹³⁾ Moritz, Deutsches Archiv f. klin. Medizin 46 (1890) 217.

¹⁴⁾ Gregor, Zentralbl. f. d. Krankheit. d. Harn- u. Sexualorg. 10 (1899) Heft 5, 240, verwendet zur quantitativen Bestimmung der reduzierenden Substanzen im Harn die Modifikation von Zdenek Peska, Zeitschr. f. anal. Chem. 35 (1896) 93

¹⁵⁾ O'Sullivan, Journ. Chem. Soc. London 61 (1892) 408.

¹⁶⁾ Lehmann, Zeitschr. f. Zuckerind. 34 (1905) 998.

¹⁷⁾ Hönig u. Schubert, Monatsh. f. Chem. 7 (1886) 455, 8 (1887) 529, Hönig u. Jesser, Ebenda 9 (1888) 578.

telten, von Preuß¹⁾, der sich mit der Reduktionswirkung der reinen Raffinose beschäftigte, von Wortmann²⁾, der eine Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Rohrzucker, Invertzucker und Raffinose ausgearbeitet, von Bornträger³⁾, der die Titrierung mit Fehlingscher Lösung besonders auf die Weimanalyse angewandt hat⁴⁾, von Samelson⁵⁾, Gaud⁶⁾, von Kjeldahl⁷⁾, der wie in ähnlicher Weise früher schon Urech⁸⁾ auf den Einfluß der Form der Gefäße auf die Zuckerbestimmung mit Fehlingscher Lösung hinwies⁹⁾, von Kusserow¹⁰⁾, Scheibler¹¹⁾, Nihoul¹²⁾, Ambühl¹³⁾, Grunhut¹⁴⁾, Killing¹⁵⁾, Prager¹⁶⁾, Farnsteiner¹⁷⁾, Hefelmann^{18a)}, Elion¹⁹⁾, Defren²⁰⁾, Woy²¹⁾, Bruhns²²⁾, von Diechsel-Klimmer²³⁾, welcher der Fehlingschen Lösung Guanin zusetzte, da dieses mit dem Kupferoxydul eine farblose Verbindung bildet, welche weit weniger leicht oxydabel ist als die Ammoniak-Kupferoxydulverbindung beim Arbeiten nach Pavys Vorschrift, von Pfluger²⁴⁾,

¹⁵⁾ Sulc, Böhmsche Zeitschr. f. Zuckerind. 19 (1894/95) 816; Chem.-Ztg., Ref. 19 (1895) 99

¹⁾ Preuß, Zeitschr. f. Zuckerind. 38 (1909) 722.

²⁾ Wortmann, Zeitschr. f. Zuckerind. 39 (1910) 767.

³⁾ Bornträger, Zeitschr. f. angew. Chem. 6 (1898) 600

⁴⁾ Derselbe, Zeitschr. f. anal. Chem. 34 (1895) 19.

⁵⁾ Samelson, Zeitschr. f. angew. Chem. 7 (1894) 267.

⁶⁾ Gaud, Compt. rend. 119 (1894) 478, 650.

⁷⁾ Kjeldahl, Meddelelser fra Carlsberg laboratoriet 4 (1881) 1. Ueber die Kjeldahlsche Zuckerbestimmungsmethode gibt Bruhns, Zeitschr. f. anal. Chem. 38 (1899) 73, an, daß sie in Gegenwart größerer Mengen Rohrzucker nicht anwendbar ist, da dieser selbst reduziert. Jessen-Hansen, Meddelelser fra Carlsberg laboratoriet 4 (1881) 198, gelang es jedoch, Invertzucker neben Rohrzucker zu bestimmen.

⁸⁾ Urech, Ber. d. chem. Ges. 15 (1882) 2687.

⁹⁾ Um den Einfluß der Luft auszuschalten, leitet Kjeldahl während der Bestimmung Wasserstoff oder sauerstofffreies Leuchtgas durch das Reaktionsgemisch.

¹⁰⁾ Kusserow, Wochenschr. f. Brauerei 12 (1895) 574.

¹¹⁾ Scheibler, Zeitschr. f. Zuckerind. 9 (1880) 820.

¹²⁾ Nihoul, Chem.-Ztg. 17 (1893) 500, 18 (1894) 881.

¹³⁾ Ambühl, Chem.-Ztg. 21 (1897) 137.

¹⁴⁾ Grunhut, Chem.-Ztg. 18 (1894) 447.

¹⁵⁾ Killing, Zeitschr. f. angew. Chem. 7 (1894) 481.

¹⁶⁾ Prager, Zeitschr. f. angew. Chem. 7 (1894) 481.

¹⁷⁾ Farnsteiner, Forschungsber. f. Lebensmittel usw. 2 (1895) 285.

^{18a)} Hefelmann, Pharm. Zentralh. 36 (1895) 687

¹⁹⁾ Elion, Rev. trav. chim. Pays-Bas 15 (1896) 116

²⁰⁾ Defren, Journ. Amer. Chem. Soc. 18 (1896) 749.

²¹⁾ Woy, Zeitschr. f. off. Chem. 3 (1897) 445, 4 (1898) 83, 6 (1900) 514, 519, empfiehlt eine Modifikation der Kjeldahlschen Zuckerbestimmungsmethode.

²²⁾ Bruhns, loc. cit., Fußnote 9, S. 94

²³⁾ Klimmer, Zwei neue klinische Methoden der quantitativen Zuckerbestimmung, Inaug.-Dissert., Bern 1898

²⁴⁾ Pfluger, Pflügers Archiv 69 (1898) 899.

Sahli¹⁾, Oerum²⁾, Rosenthaler³⁾, Kelhofer⁴⁾, Sonntag⁵⁾, von v. Fillingen⁶⁾, dessen Verfahren in einer Vereinigung der Methoden von Pavy und Bang besteht, u. a.

Es möge genügen, wenn aus der großen Anzahl der bekannt gewordenen Arbeiten die beiden gebräuchlichsten Methoden an einem speziellen Beispiel illustriert werden, welches ebensogut auf irgendwelche andere Zuckerlösungen übertragen werden kann.

Beispiel: Es sei eine quantitative Traubenzuckerbestimmung bei einem diabetischen Harn auszuführen⁷⁾.

Man kann dabei im Sinne der von Soxhlet modifizierten Fehling'schen Methode wie folgt verfahren:

Nachdem bei der Untersuchungsfähigkeit⁸⁾ durch einen Vorversuch festgestellt worden ist, ob der Zuckergehalt mehr als 1% beträgt und daher eine entsprechende Verdünnung notwendig ist⁹⁾, werden 10 ccm Fehling'scher Lösung¹⁰⁾ in ein Meßkölbchen gebracht, mit Wasser auf 50 ccm verdünnt, erhitzt, und der verdünnte Harn in abgemessener Menge der siedenden Flüssigkeit auf einmal zugesetzt, nachdem man durch eine Vorprobe¹¹⁾ bestimmt hat, wie groß

¹⁾ Siehe im folgenden über Sahli's kolorimetrisches Verfahren.

²⁾ Oerum, Zeitschr. f. anal. Chem. 43 (1904) 856.

³⁾ Rosenthaler, Zeitschr. f. anal. Chem. 43 (1904) 282.

⁴⁾ Kelhofer, Zeitschr. f. anal. Chem. 45 (1906) 88, 745.

⁵⁾ Sonntag, Arbeiten a. d. kais. Gesundheitsamts, 1903, Heft 3

⁶⁾ v. Fillingen, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 22 (1911) 605

⁷⁾ Siehe Sahli, Lehrbuch, 1905, S. 589 ff.

⁸⁾ Ist die Flüssigkeit eiweißhaltig, so muß das Eiweiß zuvor eliminiert werden, was am einfachsten nach der Methode von Michaelis und Rona, Biochem. Zeitschr. 14 (1908) 476, geschieht. Dieselbe kann auch ohne weiteres für Serum benutzt werden, und es empfiehlt in diesem Fall v. Fillingen (loc. cit. vorige Fußnote), 50 ccm Serum auf das 10—12fache zu verdünnen, 40 ccm Ferrum oxydatum dialysatum tropfenweise zuzusetzen und nach 2—3 Minuten zu filtrieren. Liegen tiefe Eiweißspaltprodukte vor, wie dies bei der Bestimmung von Zucker in Naturstoffen häufig vorkommt, so empfehlen Neuberg und Migaki Ichida, Biochem. Zeitschr. 37 (1911) 142, Zeitschr. d. Vereins deutscher Zuckerind. (1911) 1118, erst mit Merkurjacetat und dann mit Phosphorwolframsäure zu fällen.

⁹⁾ Siehe Salomon, loc. cit. S. 84, Fußnote 3

¹⁰⁾ Dieselbe wird, der besseren Haltbarkeit wegen, in zwei getrennten Lösungen a) und b) aufbewahrt, welche die folgende Zusammensetzung besitzen.

a) 84,64 g kristallisiertes reinstes, unverwittertes Kupfersulfat auf 500 ccm Wasser und einige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure

b) 178 g Seignettesalz und 100 ccm Natronlauge (spez. Gew. 1,34) auf 500 ccm aufgefüllt. Die beiden Lösungen werden vor dem Gebrauch zu gleichen Teilen gemischt (also bei 10 ccm Fehling'scher Lösung 5 ccm von a) und 5 ccm von b)).

¹¹⁾ Dieselbe wird gleich angestellt wie der Hauptversuch. Nur gibt man, wie Fehling ursprünglich vorgeschrieben hatte, den Harn aus einer graduerten Burette bis zur annähernden Entfärbung zu der kochenden Fehling'schen Lösung hinzu.

die angewandte Menge Harn ungefähr sein muß, um zur Reduktion ausreichend zu sein. Dann wird noch 2 Minuten gekocht und das Kölbchen sofort von der Flamme genommen. Hat sich das Reaktionsgemisch in den oberen Schichten etwas geklärt, so prüft man, ob der Meniskus an der oberen Grenze der Flüssigkeit noch bläulich gefärbt oder ob noch ein bläulicher Reflex in der Lösung vorhanden ist, in welchem Falle der Versuch mit etwas mehr Harn und frischer Fehlingscher Lösung wiederholt wird, bis man gerade den Punkt erreicht, bei dem völlige Entfärbung der Lösung stattfindet. Wurden zur Reduktion von 10 ccm des Fehlingschen Reagens 12 ccm eines 2fach verdünnten Harnes verbraucht, so sind in 6 ccm unverdünntem Harn 0,0473 g (nach Soxhlet) Dextrose enthalten. Es besteht daher die Proportion

$$\begin{aligned} 6 : 0,0473 &= 100 : x, \\ x &= \frac{4,73}{6} = 0,788 \% \text{ Dextrose} \end{aligned}$$

Statt der angegebenen, auch in der Pavyschen Modifikation Übung erfordernden Titrationsmethode kann man den Zucker auch nach dem gewichtsanalytischen Verfahren von Soxhlet-Allihn bestimmen, wobei das durch eine abgemessene Menge Harn abgeschiedene Kupferoxydul nach der Reduktion im Wasserstoffstrom¹⁾ als metallisches Kupfer zur Wägung kommt.

Die Methode gelangt in folgender Weise zur Ausführung. 60 ccm Fehlingscher Lösung²⁾ werden in einem ca. 800 ccm fassenden Becherglas mit 60 ccm Wasser verdünnt und rasch zum Kochen erhitzt. Dann gibt man 25 ccm des durch entsprechende Verdünnung auf 1% Zucker gebrachten Harnes hinzu, kocht während 2 Minuten auf und filtriert sogleich das abgeschiedene Kupferoxydul mittels eines in gewöhnlicher Weise mit der Wasserausgumppe verbundenen Asbestsaugfilters, das aus einem 15 cm langen, in der Mitte bis zum Lumen von etwa $\frac{1}{8}$ cm ausgezogenen Stück einer Verbrennungsöhre besteht, in dessen weiterem Ende sich eine 2 cm lange Asbestschicht befindet, welche durch eine Emulsion von kurzen Asbestfasern in Wasser dicht gemacht worden ist³⁾. Der durchgesaugte Kupferoxydulniederschlag wird mit Alkohol nachgewaschen, mit

¹⁾ Statt der Reduktion im Wasserstoffstrom könnte man auch nach dem Vorschlag von Votoček und Laxa, Chem.-Ztg. 21 (1897) 824, und Andrlík u. Hanička, Böhm Zeitschr. f. Zuckerind. 22 (1897/98) 216, siehe Chem. Zentralbl. 69 (1898) I, 275, das Kupferoxydul mit Methylalkohol reduzieren oder nach Striegler, Zentralbl. f. Zuckerind. 5 (1896/97) 82, mit Kalumbichromat und Salpetersäure behandeln oder, wie Hartmann, Letters on Brewing, Hantke's Brewers school, Juli 1900; siehe Chem.-Ztg. 24 (1900) 855; Ambühl, Ebenda 21 (1897) 137; Schweizer. Lebensmittelbuch, Bern 1899, v. Pflüger, Pflügers Archiv 66 (1897) 685, 69 (1898) 399, empfehlen, direkt zur Wägung bringen [vgl. auch Lauenstein, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 4 (1890) 1026] oder nach Formánek, Listy Cukvarnické 8, 107; siehe Chem. Ztg. 14 (1890) 68, elektrolitisch das Kupfer zur Abscheidung bringen.

²⁾ Die sich wie vorhin aus 80 ccm der Lösung a) und 80 ccm der Lösung b) zusammensetzt (vgl. Fußnote 10, S. 86).

³⁾ Der Asbest muß erst mit Salzsäure behandelt, hierauf mit Wasser chlorfrei gewaschen, dann samt dem ganzen Filter bei 120° getrocknet und gewogen werden.

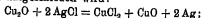
dem Filterröhrchen $\frac{1}{4}$ Stunde bei 120° getrocknet und Wasserstoff durch das an einem Stativ befestigte, mit dem dünneren Ende etwas schiefer gestellte Filterröhrchen geleitet. Sobald alle Luft verdrängt ist, glüht man den Asbest im Wasserstoffstrom bis zur völligen Reduktion zu metallischem Kupfer, läßt im Wasserstoffstrom erkalten und wägt. Die der Gewichtszunahme entsprechende Traubenzuckermenge läßt sich direkt aus der von Allihn (loc. cit.) aufgestellten Tabelle ablesen¹⁾.

Obschon das Schicksal des ausgeschiedenen Kupferoxyduls das Gebiet der Katalyse nicht berührt, so sei doch, der Vollständigkeit wegen, an die zahlreichen Variationen erinnert, welche die angeführte Methode hinsichtlich der Art der Kupferbestimmung durch die einzelnen Autoren erfahren hat.

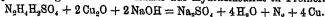
Außer den schon genannten verschiedenen Reduktionsverfahren²⁾ zu Kupfer ist hier die kolorimetrische Methode³⁾ von Sahli⁴⁾ zu nennen, welcher das abfiltrierte Kupferoxydul in Salpetersäure löst und die Lösung mit einer gleichen Menge Testflüssigkeit von bekanntem Kupfergehalt in zwei gleich kalibrierten Meßzylindern auf Farbenidentität einstellt, was durch Zugießen von Wasser zu der dunkleren Lösung geschieht.

Es verhalten sich dann im Moment der Nuancengleichheit die Kupfermengen in beiden Flüssigkeiten wie die abgelesenen Volumina der Lösungen, woraus sich der Zuckergehalt leicht berechnen läßt, wenn man die jedem Kubikzentimeter der Testlösung entsprechende Traubenzuckermenge kennt. Die geringe Nuancenempfindlichkeit des Auges im blauen Farbgebiet stellt jedoch eine nicht zu unterschätzende Fehlerquelle dieser schönen kolorimetrischen Methode dar.

Ferner sind an dieser Stelle die indirekten Methoden anzuführen, bei denen eine der Kupfermenge äquivalente Quantität eines anderen Elementes zur Bestimmung kommt. So bestimmen Jean⁵⁾ und Geduldt⁶⁾ das metallische Silber, welches aus einer ammoniakalischen Chlorsilberlösung durch eine äquivalente Menge Kupferoxydul ausgeschieden wird.



Kalmann⁷⁾ setzt das Kupferoxydul mit Eisensulfat um und titriert das gebildete Eisenoxydul mit $\frac{1}{10}$ -normaler Kaliumpermanganatlösung, und Riegler⁸⁾ ermittelt den Zucker gasvolumetrisch durch die Stickstoffquantität⁹⁾, welche das Kupferoxydul in Gegenwart eines Alkalis aus Hydrazinsulfat in Freiheit setzt¹⁰⁾.



¹⁾ Siehe z. B. Sahli, *Lehrb. d. klin. Untersuchungsmethod.*, 1905, S. 544.

²⁾ Siehe S. 87, Fußnote 1.

³⁾ Vgl. über kolorimetrische Traubenzuckerbestimmung mit Fehlingscher Lösung auch Bruttini, *Chem. Zentralbl.* [3. F.] 19 (1888) 307.

⁴⁾ Sahli, *Lehrbuch*, 1905, S. 545.

⁵⁾ Jean, *Compt. rend.* 73 (1871) 1397.

⁶⁾ Geduldt, *Monit. scient.* [4] 2, 62.

⁷⁾ Kalmann, *Oesterr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch.* 25 (1896) 43.

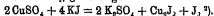
⁸⁾ Riegler, *Deutsche med. Wochenschr.* 27 (1901) 317.

⁹⁾ 1 Gewichtsteil Stickstoff entspricht 9,07 Teilen Kupfer.

¹⁰⁾ Riegler gibt eine Tabelle, aus der die dem gefundenen Stickstoffgewicht entsprechende Zuckermenge abgelesen werden kann.

Wie man so in direkter Weise auf den verschiedenen angegebenen Wegen den Zucker aus der Kupferoxydauflösung berechnen kann, so ist es auch möglich, indirekt aus dem in der Lösung restierenden Kupfer den Zuckergehalt zu ermitteln. Es ist demnach nur nötig, die Differenz des Kupfergehaltes bei einem und demselben Volumen Fehlingscher Lösung vor und nach der Reduktion durch die Zuckerlösung zu kennen.

Die Kupferbestimmung geschieht am einfachsten durch Titration mit Jodkalium ¹⁾ gemäß der Umsetzungsgleichung:



Diese von de Haën ³⁾ vorgeschlagene und unter anderem auch von Politis ⁴⁾ empfohlene Methode ist von Riegler ⁵⁾ und Lehmann ⁶⁾ in ausgezeichnete Weise zur Zuckerbestimmung verwertet worden ⁷⁾. Als Abschluß der Zuckeranalyse auf Grund der Reduktion von alkalischer Kupferlösung sei noch einer im Prinzip sehr interessanten indirekten Methode, derjenigen von Rosenthaler ⁸⁾ Erwähnung getan ⁹⁾.

Danach dient als Maß für den Zuckergehalt der durch Titration mit Normalsture gefundene Alkaleszenzunterschied der Kupferlösung vor und nach der Reduktion, denn wie bei einem Teil der Autokatalysen wird das katalysierende Hydroxylon im Verlauf der Reaktion verbraucht, da, wie schon an anderer

¹⁾ Ueber die Titration des unreduzierten Kupfers mit $\frac{1}{4}$ -normaler Zyankaliumlösung siehe Stöille, Zeitschr. d. Vereins f. deutsche Zuckerind. [N. F.] 38, 111. Auch Ley u. Dichgans, Pharm. Ztg. 48 (1903) 689, titrieren das überschüssige Kupfer, wobei sie Ferridcyankalium verwenden.

²⁾ Das freigeswordene Jod wird mit Natriumthiosulfat, bei Anwendung von Starkekleister als Indikator, titriert. Jedem in Freiheit gesetzten Jodatome entspricht 1 Atom Kupfer in der Lösung.

³⁾ de Haën, Ann. Chem. 91 (1854) 237; siehe Fiesenius, Anleitung zur quant. chem. Analyse, Bd I, 6. Aufl., S. 335. Nach Moser, Zeitschr. f. anal. Chem. 43 (1904) 597, ist die Methode auch in Gegenwart von Eisen und Arsen wenigstens technisch brauchbar.

⁴⁾ Politis, Journ. Pharm. Chim. [5] 20 (1889) 62, Dinglers polyt. Journ. 275 (1890) 88.

⁵⁾ Riegler, Wiener med. Blätter 18 (1895) Nr. 22; Zeitschr. f. anal. Chem. 37 (1898) 22, 443.

⁶⁾ Lehmann, Archiv f. Hyg. 30 (1897) 267, Zeitschr. f. anal. Chem. 37 (1898) 311.

⁷⁾ Siehe darüber auch Schoorl, Zeitschr. f. angew. Chem. 12 (1899) 638, Barth, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. u. Pharm. 37 (1899) 290; Benjamin, Deutsche med. Wochenschr. 24 (1898) 551; Garnier, Journ. Pharm. Chim. [6] 9 (1899) 826; Utz, Pharm. Ztg. 45 (1900) 998. Nach Nordhoff, Apotheker-Ztg. 27 (1912) 8, der das Rupp-Lehmansche jodometrische Verfahren [siehe auch ebenda 24 (1909) 78] nachgeprüft hat, sind die Resultate am besten, wenn die Lösung auf ca. 0,3–0,45% Zucker verdünnt wird.

⁸⁾ Rosenthaler, Zeitschr. f. anal. Chem. 43 (1904) 282.

⁹⁾ Die Methode kann nicht in Betracht kommen, wo neben Zucker noch andere Körper, die saure Oxydationsprodukte liefern, vorhanden sind (wie z. B. Harnstoff, der Kohlensäure gibt).

Stelle in diesem Kapitel erwähnt worden ist, die Produkte der Zuckeroxydation Säuren sind. Nach Rosenthaler bewirken 0,0225 g wasserfreie Glukose oder Fruktose einen Alkaleszenzunterschied, der durch 1 cem Säuredifferenz ausgedrückt wird, wenn das Kupferreagens folgende Zusammensetzung besitzt. 17,5 g kristallisiertes Kupfersulfat, 125 g zitronensaures Natrium, 75,0 g Glycerin, 100 g 15%ige Natronlauge (das Ganze zu 1 Liter verdünnt).

b) Anwendung für die Bestimmung von Metallen.

Wie man von bekannten Kupfermengen ausgehend den Zucker-gehalt einer Flüssigkeit ermitteln kann, so ist es auch umgekehrt möglich, den Kupfergehalt einer Lösung durch Erhitzen mit Traubenzucker und überschüssigem Alkali festzustellen. Es ist dies ein Verfahren, das z. B. bei der Analyse von Babbitmetall¹⁾ benutzt wird²⁾.

c) Anwendung für die Prüfung auf freie Hydroxylionen.

In der mannigfachsten Weise ist die beschleunigende Wirkung, welche das Hydroxylion auf die Oxydation des Traubenzuckers durch Metallsalze (resp. der daraus in Freiheit gesetzten Hydroxyde, insbesondere Kuprihydroxyd) ausübt, zur Bestimmung des Zuckers wie auch der Metalle herangezogen worden, und es läßt sich erwarten, daß sich auch umgekehrt das Vorhandensein basischer Substanzen in einer zu untersuchenden Flüssigkeit dadurch verrät, daß sich bei Zusatz einer neutralen Lösung von Kupfersulfat und Traubenzucker Kupferoxydul ausscheidet.

Schaer³⁾ hat diese Folgerung gezogen auf Grund seiner vergleichenden Studien über die aktivierende Wirkung, welche die verschiedenen basischen Substanzen auf die Zuckeroxydation durch Kupferlösungen⁴⁾ ausüben⁵⁾. Schaer fand, daß sich Kalilauge und

¹⁾ Siehe Näheres hierüber Wölbling, Eisen, Antimon, Zinn, Bd XVII bis XVIII, der Sammlung Die chemische Analyse, Stuttgart 1912

²⁾ Außer den Reagenzien wird noch Weinsäure hinzugefügt.

³⁾ Schaer, Zeitschr. f. anal. Chem. 42 (1903) 1

⁴⁾ Statt Kupfersulfat lassen sich auch irgendwelche andere Kupfersalze verwenden, vor allem auch organische, da diese schon mit Wasser allein eine beträchtliche Hydrolyse zu dem wirksamen Kuprihydroxyd resp. Oxyd aufweisen. In Gegenwart schwacher Basen ist daher die Anwendung von organischen Kupfersalzen besonders vorteilhaft. Aus diesem Grunde hat sich auch ein Zusatz von Bleiesigs zu der Kupfersulfatlösung als aktivierend erwiesen, da sich der Bleiesigs mit dem Kupfersulfat zu Kupferazetat und Bleisulfat umsetzt

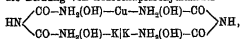
⁵⁾ Siehe über Aktivierung von Kuprisalzen auch Archiv d. Pharm. 239 (1901) 610; vgl. ferner über Aktivierung Ann. Chem. 323 (1902) 32

Natronlauge durch Barytwasser, Kalkwasser, Magnesiumoxyd, Ammoniak, Kaliumkarbonat, Natriumkarbonat, Borax, Koniin, Nikotin, Piperidin und Triäthylamin ersetzen lassen, während andere Substanzen, wie Azetanilid, Antipyrin, Glykokoll, Anilin, Harnstoff, Blausäure, Zyanide, Ferizyanide, Rhodanide, Haloidsalze, Wasserstoffperoxyd und kolloidales Platin, die sich sonst als kräftige Aktivatoren für Kupfersalze erwiesen haben, in diesem Falle wirkungslos waren.

Weitere Anwendungen der Hydroxylionenkatalyse bei verwandten Reaktionen.

a) Die Biuretreaktion. Genau die gleiche Beschleunigung durch Alkalien hat ferner Schaer noch bei einem anderen durch Kupfersulfat bedingten, physiologisch-chemisch außerordentlich wichtigen Vorgang, der Biuretreaktion ¹⁾, festgestellt, wie denn überhaupt die Bedingungen, unter denen ein Kupfersalz auf Glukose einwirkt ²⁾, dieselben sind, unter denen die Biuretreaktion zustande

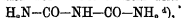
¹⁾ Es moge jedoch die von Schaefer in Zweifel gezogene ältere Ansicht nicht unerwähnt bleiben. Schiff hat die Biuretreaktion keineswegs, wie dies Schaer tut, mit einer Reduktion des Kupferoxyds und der Ausscheidung des Kupferoxyduls (wie beim Glukosenachweis) in Zusammenhang gebracht. Nach Schiffs Auffassung würde das Zustandekommen der Biuretreaktion vielmehr bedingt sein durch die Bildung von Biuretkupferoxydkalium



welche Verbindung von Schiff in Form von langen, roten Nadeln isoliert worden ist.

²⁾ An Stelle der Glukose kann man auch irgendeine der anderen, Kupferoxyd reduzierenden Substanzen setzen. Das Prinzip des Vorgangs bleibt das nämliche, geadesso, wie es sich im Prinzip gleich bleibt, welches Kupfersalz (oder allgemein welches Metallsalz) oder welche Base zur Verwendung kommt. In derselben Weise wie der Zucker durch die heiße Fehlingsche Lösung oxydiert wird, vermag das nämliche Reagens auch, wie Donath, Ber. d. chem. Ges. 10 (1877) 766, u. Meyerlingh, Zeitschr. f. anal. Chem. 18 (1879) 345, gezeigt haben, das Hydroxylamin $\text{NH}_2(\text{OH})$ zu Stickstoffoxydul zu oxydieren. Es ist diese Reaktion von v. Knorre, Chem. Ind. (1890) Nr. 12, dazu benutzt worden, um Salpetersäure in Beizen in Gegenwart von Hydroxylamin zu bestimmen. Er versetzt 25 ccm der Beize mit Lauge (1.3) bis zur Wiederauflösung des Zinnoxydhydrates, worauf er die Flüssigkeit allmählich und portionenweise unter Umrühren in die siedende Fehlingsche Lösung einträgt. Die Salpetersäurebestimmung liefert etwas zu niedrige Werte. Unter anderen Versuchsbedingungen wird nach dieser Methode nicht aller Stickstoff als Stickoxyd fix; wohl aber gelingt nach v. Knorre eine völlige Zersetzung mit dem von Meyerlingh vorgeschlagenen Eisenchlorid, wenn man dieses im Ueberschuß anwendet und $\frac{1}{4}$ Stunde auf 80–90° erhitzt.

kommt¹⁾. Diese zuerst von Rose²⁾ beobachtete, später von Schiff³⁾ näher studierte Reaktion kommt nicht allein dem Biuret



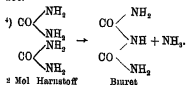
dem Amid der Allophansäure $\text{HOOC}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2$, zu, sondern ganz allgemein allen Verbindungen, die zwei $-\text{CO}-\text{NH}_2$ -Gruppen⁵⁾ an einem Kohlenstoff- oder Stickstoffatom enthalten, oder auch diese Gruppen in direkter Verknüpfung besitzen. Für alle eiweißartigen Körper würde die Reaktion wohl an die spezifische Verknüpfungsart von Kohlen- und Stickstoffatomen gebunden sein, welche die Polypeptide charakterisieren.

Ihre größte Bedeutung besitzt die Reaktion für den Nachweis der Eiweißkörper; sie dient zu deren Abgrenzung von den einfacheren Spaltprodukten, die keinen Eiweißcharakter mehr tragen, da mit der Aufspaltung durch Trypsin usw. die Biuretkomplexe⁶⁾ des Eiweißes eine Auflösung erfahren. Die besonders für Pepton⁷⁾ (wo der Nachweis, wie Neumeister⁸⁾ fand, noch in einer Verdünnung von 1:100 000 gelingt) sehr empfindliche Reaktion wird in der Weise ausgeführt, daß man zu der auf Eiweiß zu prüfenden Flüssigkeit viel Alkalilauge setzt und hierauf einige Tropfen verdünnte Kupfersulfatlösung. Sind Albumosen, Peptone, Histone sowie gewisse Vitelline

¹⁾ Nach Hofmeister u. Schiff kann man an Stelle von Kupfersalzen auch Nickelsalze verwenden, in welchem Falle die Färbung orangegelb ist.

²⁾ Rose, Pogg. Ann. 28 (1838) 132.

³⁾ Schiff, Ber. d. chem. Ges. 29 (1896), 298, Ann. Chem. Pharm. 299 (1897) 236.



Die Reaktion vollzieht sich beim Erhitzen des Harnstoffs auf seinen Schmelzpunkt.

⁴⁾ Der Sauerstoff kann durch Schwefel ersetzt sein

⁵⁾ Nach den Untersuchungen von Paul, Ber. d. chem. Ges. 29 (1896) 1084; Schiff, Ebenda 29 (1896) 1354; Pick, Zeitschr. f. physiol. Chem. 28 (1899) 219, sowie Blum u. Vaubel, Journ. f. prakt. Chem. [2] 57 (1898) 865, sollten dem Eiweiß zwei Biuretgruppen zukommen.

⁶⁾ Für die Albumosen ist die Empfindlichkeit nach Kühne, Zeitschr. f. Biol. 29 (1892) 308, erheblich geringer, und reine, native Eiweiße sollen nach Krukenberg, Verh. d. physik.-med. Ges. zu Würzburg [N. F.] 18 (1884) 179, die Biuretreaktion überhaupt nur vermöge ihrer vorhergegangenen Aufspaltung durch die Alkalilauge geben

⁷⁾ Neumeister, Zeitschr. f. Biol. 26 (1890) 324.

zugegen, so färbt sich die Flüssigkeit rot, bei nativen Eiweißkörpern dagegen violett, und zwar in der Kälte mehr bläulich-, in der Wärme mehr rötlich-violett. Auch ist, wie Schaer gezeigt hat, die Intensität der Färbung sowie die Zeit bis zum Eintritt der Reaktion und die Abhängigkeit von der Temperatur wechselnd mit der Konzentration des Hydroxylions. Bei schwach alkalischen Substanzen, den nämlichen, die gleich wie bei der Zuckeroxydation das Kupferoxyd zu aktivieren vermögen, ist eine höhere Temperatur erforderlich als bei starken Alkalien.

b) Reaktionen, welche in Gegenwart von Metallammoniak verlaufen, und deren analytische Anwendung. Schon im *allgemeinen Teil* (S. 228) ist die sauerstoffübertragende Wirkung der Kupferoxydammoniaklösung besprochen worden¹⁾. Auch in analytischer Hinsicht ist diese den im Vorigen erwähnten Vorgängen durchaus analoge Induktion von Bedeutung. Die Analogie tritt besonders scharf dort hervor, wo Substanzen an der Reduktionswirkung erkannt werden, welche dieselben auf die Metallsalzlösung ausüben, und wo außer Ammoniak auch irgendein anderes Alkali als Beschleuniger zu wirken vermag. Solche Uebergänge repräsentieren die alkalishaltige Pikrotoxinslösung, welche beim Erwärmen mit alkalischer Kupfersulfatlösung rotgelbes Kupferoxydul abscheidet und eine ammoniakalische Silberlösung in der Wärme reduziert²⁾, wie auch das Thymol, welches metallisches Silber aus einer ammoniak- oder natronlaugehaltigen Silbersalzlösung ausscheidet³⁾. Die nämliche reduzierende Wirkung äußert das Chloroform, sowohl gegenüber einer ammoniakalischen Silberlösung wie gegenüber Fehlings Reagens⁴⁾, und lebendes Protoplasma reduziert alkalische Gold-, Platin- und Quecksilberlösungen⁵⁾.

¹⁾ Sauerstoffübertragung und Sauerstoffabsorption hängen auch bei der ammoniakalischen Kupferlösung eng zusammen. Siehe über die Anwendung der Sauerstoffabsorption des mit Ammoniak benetzten Kupfers zur Sauerstoffbestimmung in Gasgemischen: de Koninek, *Lehrb. d. qual. u. quant. chem. Analyse*, Bd. 2, Berlin 1904, S. 257, Hempel, *Gasanalytische Methoden*, 4. Aufl., Braunschweig 1913, S. 141, 142; Winkler, *Jahrb. d. techn. Gasanalyse*, Leipzig 1901, S. 88.

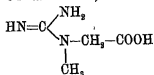
²⁾ Beckurts, *Anal. Chem. f. Apotheker*, 2. Aufl., Stuttgart 1908, S. 91, 226; Classen, *Handb. d. anal. Chem.*, 6. Aufl., Stuttgart 1906, S. 279.

³⁾ Beckurts, *loc. cit.* Fußnote 2, diese Seite.

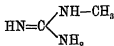
⁴⁾ Beckurts, *loc. cit.* Fußnote 2, diese Seite.

⁵⁾ Loew u. Bockorny, *Pflügers Archiv* 25 (1881) 150, 26 (1882) 50.

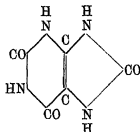
Am bekanntesten sind die Wirkungen des Kupferoxydammoniaks. So wird nach Oskar Loew¹⁾ das Kreatin:



durch Kupferoxydammoniak in Oxalsäure und Methylguanidin,



Harnsäure:



in Oxalsäure und Harnstoff übergeführt.

Ferner spielt die ammoniakalische Lösung von Kupferoxyd bzw. Sulfat eine Rolle in der toxikologischen Analyse.

Nach Lindo²⁾ wird die blaue Lösung von Kupfersulfat in Ammoniak durch Morphinsalze smaragdgrün gefärbt³⁾. Classen⁴⁾ gibt für den *Morphinnachweis* folgende Vorschrift: Man versetzt die auf Morphin zu prüfende Flüssigkeit mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaktion, fügt tropfenweise Kupferoxydammoniaklösung hinzu, bis zur lichtblauen Färbung der Flüssigkeit, und kocht ein- bis zweimal auf. Noch 1 mg Morphin in tausendfacher Verdünnung läßt sich durch die auftretende Grünblaufärbung der Lösung erkennen. Eine Störung des Nachweises durch die Gegenwart anderer Alkaloide

¹⁾ O. Loew, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 18 (1878) II, 298.

²⁾ Lindo, Journ. Pharm. Transact. [S] (1880) Nr 499, S. 206; Archiv d. Pharm. [S. R.] 14 (1884) 62.

³⁾ Nach Schulz, Archiv d. Pharm. [S] 15 (1879) 246; Zeitschr. f. anal. Chem. 19 (1880) 85, gibt die Salizylsäure und ihr Natriumsalz mit einer wäßrigen Kupfersulfatlösung ebenfalls eine smaragdgrüne Färbung, deren Auftreten durch etwas Alkohol beschleunigt wird. Zum Unterschied vom Morphin zerstören jedoch Ammoniak wie auch Säuren die Grünfärbung, und es tritt die gewöhnliche blaue Nuance zutage.

⁴⁾ Classen, Handb. d. anal. Chem., 6. Aufl., Stuttgart 1906, S. 261.

ist in dieser Form nicht zu befürchten. Denigès¹⁾ endlich empfiehlt eine analoge Reaktion, bei der außer 1 ccm Ammoniak und ein Tropfen 1—4 %iger Kupfersulfatlösung, 1 ccm 5—12 %igen Wasserstoffperoxyds zu 10 ccm der Morphinlösung gesetzt werden, worauf bei Gegenwart von wenigstens 0,03 g Morphin pro Liter beim Umschwenken und Schütteln (vor und nach dem Kupfersalzzusatz) eine rosa bis stark rote Färbung eintritt. Es ist diese Farbenreaktion von Denigès auch zum Nachweis des Morphins in Pflanzen, sowie zur Gehaltsbestimmung von Morphinsyrupen benutzt worden. Diese Farbenreaktion dürfte im Zusammenhang stehen mit der Bildung von *Pseudomorphin*, zu dessen Darstellung sich Denigès²⁾ des Kupferkaliumcyanids als Katalysator in Gegenwart von 10—12 %igem Wasserstoffperoxyd bedient. Auch hier färbt sich das Flüssigkeitsgemisch unter lebhafter Sauerstoffentwicklung rot.

Nach Reichard³⁾ gibt das Kokain ebenfalls, geradeso wie auch das Phenol, mit einer ammoniakalischen Lösung von Kupfersulfat eine Grünfärbung⁴⁾, und die Pikrinsäure kann noch in sehr verdünnter Lösung durch die Bildung eines grünlichen Niederschlages bei Zusatz einer ammoniakalischen Kupfersulfatlösung erkannt werden⁵⁾.

Auch Eisensalze vermögen unter den nämlichen Bedingungen bisweilen ebenso charakteristische Farbenreaktionen zu geben, wie die Kupfersalze. So eignet sich das Ferrosulfat nach Jorissen⁶⁾ zum Nachweise des Morphins. Man verfährt dabei in der Weise, daß man die Lösung des reinen Morphins zur Trockene verdampft und den Rückstand im umgekehrten Deckel eines Porzellantieglers mit wenigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure erhitzt. Hierauf zerdrückt man in der Flüssigkeit ein Eisenvitriolkriställchen mit einem kleinen Glasstab, rührt tüchtig um, erhitzt noch eine Minute und gießt die Flüssigkeit in 2—3 ccm konzentriertes Ammoniak, das sich in einer weißen Porzellanschale befindet. Die schwerere Morphinlösung sinkt alsbald zu Boden und man beobachtet nun, noch bei

¹⁾ Denigès, Compt. rend. 151 (1910) 1062.

²⁾ Denigès, Bull. Soc. Chim. de France [4] 9 (1911) 264.

³⁾ Reichard, Süddeutsche Apotheker-Ztg., siehe Zeitschr. d. Allg. Oesterr. Apothekervereins 59 (1905) 165.

⁴⁾ Im Gegensatz zu Lindo gibt Reichard an, daß eine ammoniakalische Lösung von Kupfersulfat mit Morphin eine Färbung, und zwar eine tief violette, erst nach dem Eindampfen und dem Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure gäbe.

⁵⁾ Classen, Handb. d. anal. Chem., 6. Aufl., Stuttgart 1906, S. 250; Beckurts, Anal. Chem. f. Apotheker, 2 Aufl., Stuttgart 1908, S. 98.

⁶⁾ Jorissen, Bull. de l'acad. roy. de Belgique [2] 48 (1879) 526.

0,0006 g¹⁾, eine rote, am Rand in Violett übergehende Färbung der Berührungsfäche der beiden Flüssigkeitsschichten, während die obere ammoniakalische Lösung eine blaue Nuance annimmt.

Ferrosalzlösungen sind feiner in einer der im letzten Kapitel erwähnten Gallussäureprobe analogen Reaktion zum Nachweis des Pyrogallols geeignet. Die hellblaue Färbung, welche das Pyrogallol mit Eisenoxydsalz allein, nach längerem Schütteln, gibt, weicht einer Rotfärbung, die in Violett umschlägt, wenn etwas Alkali in der Flüssigkeit zugegen ist. Ähnliche Wirkungen wie dem Ammoniak scheinen auch dem Hydroxylamin zuzukommen, wenigstens verhalten sich nach Loew²⁾ alkalische Hydroxylaminlösungen in Gegenwart von Platinschwarz in gewisser Beziehung analog der Kupferoxydammoniaklösung.

Auch als Reaktion auf Ammoniak kann dessen oxydationsbeschleunigender Einfluß dienen. Man benutzt zu diesem Zwecke die Bräunung, welche ein mit Manganosulfatlosung³⁾ getränkter Papierstreifen in Gegenwart von Ammoniak annimmt⁴⁾, eine Reaktion, die auf der Oxydation des Manganosalzes zu Braunstein beruht.

Ferner sind unter dem Einfluß von Ammoniak und anderen Alkalien beschleunigte Reaktionen zwischen organischen Substanzen und Metallsalzen unter Umständen zum Nachweis dieser letzteren geeignet. Dies ist der Fall bei der Liebig-Wöhlerschen Reaktion zwischen Alloxan- und Ferrosalzen in Gegenwart von Ammoniak. Von Denigès⁵⁾ ist hierüber in neuester Zeit eine Untersuchung veröffentlicht worden, die zum Ergebnis geführt hat, daß alle Körper, die den Alloxankern enthalten, mit Ammoniak oder noch besser mit Kali- oder Natronlauge eine blaue Färbung geben, wenn sie mit Ferrosalzlösungen in Berührung sind. Die von Mulder beobachtete Blaufärbung von Alloxantin und Dialursäure durch Ferrisalzammoniaklösungen beruht nach Denigès gleichfalls darauf, daß das Ferrisalz zu Ferrosalz reduziert wird, während Alloxantin und Dialursäure in Alloxan übergehen. Das durch Oxydation des Koffeins erhaltene

¹⁾ Donny gibt sogar als Empfindlichkeitsgrenze 0,000006 g an.

²⁾ Loew, loc. cit. Fußnote 1, S. 94.

³⁾ Buchka, Lehrb. d. qual. chem. Analyse, 2 Aufl., Leipzig u. Wien (Deuticke) 1902, S. 22.

⁴⁾ Die Schwärzung, welche ein mit Merkurinitrat getränkter Papierstreifen unter dem Einfluß von Ammoniak erleidet, hängt dagegen mit der Bildung von Quecksilberammoniakverbindungen zusammen.

⁵⁾ Denigès, Journ. Pharm. Chim. (1901) 161.

Dimethylalloxan, sowie das Monomethylalloxan, das Oxydationsprodukt des Theobromins, zeigen die Blaufärbung ebenfalls.

Soll eine Flüssigkeit auf den Gehalt an Eisen in der Ferrostufe geprüft werden, so gibt man die Lösung zu einigen Kubikzentimetern des Alloxanreagens¹⁾ und fügt 1—2 Tropfen Lauge hinzu. Noch 0,05 mg Ferroeisen²⁾ pro Kubikzentimeter geben sich durch die blaue Färbung der Lösung zu erkennen. Beim Schütteln findet ein Farbumschlag in Hellgelb statt.

Den besprochenen Reaktionen reiht sich die Beobachtung von Hanko³⁾ an, wonach die Rötung der Karbolsäure durch Metallammoniaklösungen (Zinnchlorür) beschleunigt wird: Ammoniak allein gibt dagegen mit Phenol eine blaue, Metallsalz (Zinnchlorür) allein eine smaragdgrüne Färbung, die durch oxydative Agenzien in Rot übergeführt wird. Ähnliche Versuche wie Hanko hat Fabini⁴⁾ angestellt, indem er der Karbolsäure Metalle, Ammoniak und Wasserstoffperoxyd zusetzte. Bei gleichzeitiger Zugabe beobachtete er die Rötung, während Wasserstoffperoxyd allein ebensowenig wie metallfreies Ammoniak für sich allein die rote Nuance hervorzurufen vermochte. Die Rötung läßt sich nach Fabini am eklatantesten folgendermaßen demonstrieren:

Man erwärmt etwa 10 ccm verflüssigtes Phenol mit einem Tropfen Ammoniak und einigen Tropfen Wasserstoffperoxyd und taucht in die Flüssigkeit eine blanke Messerspitze. Es bilden sich dann blutrote Streifen⁵⁾.

¹⁾ Das Alloxanreagens wird folgendermaßen hergestellt: Man übergießt 2 g Harnsäure in einem Erlenmeyerkolben mit 2 ccm Salpetersäure von 40° Bé. Nach beendeter Reaktion setzt man 2 ccm Wasser hinzu, erwärmt, bis sich die Flüssigkeit geklärt hat, und füllt auf 100 ccm auf.

²⁾ Mit 2—3 ccm des Reagens gibt Zink anfangs eine gelbe, dann eine orangefarbene Färbung, indem sich purpursaures Zink bildet. Ferner erhält man mit Magnesium und Mangan eine lebhaft karminrote, mit Kadmium eine granatrote, mit Eisenoxyd eine braungelbe Färbung, und Nickel sowie etwas langsamer Kobalt geben eine orangefarbene Färbung, wenn Ammoniak zugesetzt wird. Wird Kalilauge oder Natronlauge verwendet, so geben Zink und Kadmium eine karminrote, Magnesium eine violette, Mangan eine bläulicheviolette, Kobalt eine bordeauxrote und Nickel eine sepiafarbene Nuance.

³⁾ Hanko, Rundschau (1891) 324; Pharm. Zeitschr. f. Rußland 30 (1891) 328.

⁴⁾ Fabini, Pharm. Post 24 (1891) 2, 25, 41.

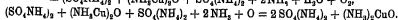
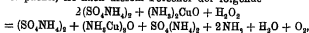
⁵⁾ Die Erscheinung steht möglicherweise in Zusammenhang mit der unbegrenzten Sauerstoffentwicklung, welche Vitali, Boll. chim. farm. 34 (1893) 65, siehe Chem.-Ztg., Ref. 19 (1895) 97, beobachtet hat, als er eine 3—4%ige Wasserstoffperoxydlösung einer ammoniakalischen Kupferalkalilösung zusetzte. Der Vorgang, welchen Vitali zur Darstellung kleiner Sauerstoffquantitäten nutzbar

Hinsichtlich der Versuche von Fabini ist jedoch zu berücksichtigen, daß deren Resultate durch Kohn und Fryer¹⁾ nicht bestätigt werden konnten. Während Fabini der Ansicht ist, daß die Färbungen durch Vermittlung der Metallsalze zustande kommen, zeigten Kohn und Fryer, daß schon durch das bloße Zufügen von Wasserstoffperoxyd, Ammoniak, Natronlauge oder Kalilauge Färbungen mit ganz reinem Phenol entstehen, und zwar bewirkt starkes Ammoniak eine Blaufärbung (Phenolblau nach Philipson), während verdünntes in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd Rotfärbung hervorruft.

Wasserstoffperoxyd, überschüssiges Alkali und Ferrosulfat (oder auch Ferrisalze) benutzt ferner Fenton²⁾ zum Nachweis der Weinsäure oder ihrer Salze, und zu ihrer Unterscheidung von anderen organischen Säuren. Auch Beckurts³⁾ bedient sich dieser Reaktion und empfiehlt, zu der auf Weinsäure zu prüfenden Lösung Ferrosulfat und hierauf einen Tropfen Wasserstoffperoxyd⁴⁾ sowie überschüssige Natronlauge zu setzen. Ist Weinsäure zugegen, so erhält man eine violette Färbung, wie sie auch bei der Elektrolyse der Weinsäure entsteht, wenn man eine Eisenanode verwendet und nachher mit Kalilauge übersättigt.

Endlich sei noch, als Folge der Oxydationswirkung der Metallammoniaklösungen, das Lösungsvermögen des Kupferoxydammoniaks (Schweitzersches Reagens) für Zellulose⁵⁾ erwähnt — eine Wirkung,

zu machen empfiehlt, ist nach diesem Forscher der folgende:



Man wird jedoch eher in der ammoniakhaltigen Kupferlösung die Bildung eines Kupferperoxyds annehmen, das sich als echter Katalysator unter beständiger Regeneration mit dem Wasserstoffperoxyd umsetzt. Eine solche ammoniakalische Kupferlösung kann als anorganische „Katalase“ betrachtet werden. Während der Drucklegung des speziellen Teils kam die Biologie und Kapillaranalyse von Grüß (1918) heraus, welchen in ähnlicher Weise das Kupferoxydul als ein Modell für „Katalase“, „Peroxydase“ und „Direktoxydase“ betrachtet. Erwähnt sei, daß auch $\text{H}-\text{CH}=\text{O}$ und $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{O}$ „Katalase“- , „Peroxydase“- und dazu „Reduktase“-Natur besitzen [Woker, Zeitschr. f. allg. Physiol. 16 (1914) 340; Ber. d. chem. Ges. 47 (1914) 1024].

¹⁾ Kohn u. Fryer, Journ. Soc. Chem. Ind. 12, 107.

²⁾ Fenton, Chem. News 43 (1881) 110.

³⁾ Beckurts, loc. cit. Fußnote 1, S. 108.

⁴⁾ Statt Wasserstoffperoxyd kann man auch andere Oxydationsmittel, wie Natriumhypochlorit, Chlornasser, Kaliumpermanganat, und sogar Luft verwenden.

⁵⁾ Ueber die Lösung von Seide durch Kupferoxydammoniak siehe Ozanam, Compt. rend. 55 (1862) 888.

auf welche sich die Methode von Hoffmeister¹⁾ zur Bestimmung der Holzfaser gründet²⁾).

Danach wird die möglichst zerkleinerte Pflanzenmasse, nachdem sie mit Aether, Alkohol und Wasser extrahiert worden ist, vollständig getrocknet und am Rückflußkühler bei 88—92° mit der fünffachen Menge Eisessig³⁾ (oder mehr) digeriert⁴⁾, dann abfiltriert, mit Alkohol gewaschen, getrocknet und mit viel Kupferoxydammoniak ausgezogen. Die letztgenannte Operation muß nach dem Abfiltrieren durch Glaswolle mehrmals wiederholt werden. Der Rückstand wird mit Salzsäure neutralisiert, digeriert, ausgewaschen und von neuem mit Kupferoxydammoniak behandelt. Man wiederholt die Operation so lange, bis sich keine Zellulose mehr löst und die holzige Substanz als körnige, braune Masse zurückbleibt. Die Lösung der Zellulose in Kupferoxydammoniak wird auf dem Wasserbad bei niedriger Temperatur verdampft. Nach dem Erkalten setzt man Wasser zu, säuert mit Salzsäure an und fügt Alkohol hinzu. Der entstehende Niederschlag wird bei allen Kupferoxydammoniakextrakten auf einem gewogenen Filter gesammelt und erst mit verdünntem, dann mit ammoniakhaltigem Alkohol und zuletzt mit konzentriertem Alkohol und wasserfreiem Aether nachgewaschen.

*
+
*

Die an sehr geringe Hydroxylionenkonzentrationen gebundenen Reaktionen. Die soeben erörterten, in Gegenwart von Ammoniak sich vollziehenden Veränderungen bilden die Brücke von jenen Vorgängen, die in der Weise an das Bestehen einer alkalischen Reaktion gebunden sind, daß einer geringeren Hydroxylionenkonzentration ein langsamerer Reaktionsverlauf entspricht, zu jenen anderen Fällen, für welche eine gewisse optimale Hydroxylionenkonzentration existiert. Schon im „*allgemeinen Teil*“⁵⁾ wurde die hier nun eben anzuführende Aktivierung der Hämase oder ihrer Doppelgänger unter den kolloidalen Metallen besprochen, welche bei einem gewissen Hydroxylionengehalt ihr Maximum erreicht.

¹⁾ Hoffmeister, Landwirtsch. Jahrbücher 17 (1888) 241, 18 (1889) 767.

²⁾ Die besonders wichtige technische Verwendung des Kupferoxydammoniake, namentlich in der Textilindustrie, kann mit Rücksicht auf den analytischen Charakter dieses Bandes hier nicht besprochen werden; doch wird dieselbe in den Nachträgen zur Katalyse (Neueste Forschungsergebnisse im Gebiet der Katalyse) bzw. in einer den technischen Katalysen gewidmeten Sonderpublikation des Herrn Herausgebers und der Verfasserin gebührende Berücksichtigung finden.

³⁾ Enthält die Substanz Stärkemehl, so muß auf je 20 ccm Eisessig ein Tropfen konzentrierte Salzsäure zugesetzt werden.

⁴⁾ Die Dauer der Behandlung beträgt bei stärkehaltigen Stoffen 3 bis 4 Stunden, bei stärkefreien wenigstens 2 Tage. Bei verholzten Substanzen ist eine mehrmalige Digestion am Platz.

⁵⁾ Siehe das Kapitel: Katalytische Wechselwirkungen, S 523

Zu den analytischen Beispielen kann wohl auch die von Moulin¹⁾ zum Nachweis des Sublimates benutzte abgeänderte Cazeneuve'sche Reaktion gerechnet werden. Cazeneuve hatte gefunden, daß Quecksilbernitrat und organische Quecksilbersalze mit Diphenylkarbazid eine prächtige Blaufärbung geben. Das Sublimat und andere Haloidsalze des Quecksilbers zeigen jedoch die Reaktion erst nach Zusatz von Natriumazetat oder Natriumkarbonat²⁾, und zwar empfiehlt Moulin die folgende Arbeitsweise:

Man gibt zu der auf Sublimat zu prüfenden Flüssigkeit einige Tropfen des Diphenylkarbazidreagenses³⁾ hinzu, schüttelt um und versetzt die noch ungefärbte Mischung mit etwas Natriumazetatlösung⁴⁾ (1:10). Noch auf 1:100 000 verdünnt, kann so das Sublimat an der auftretenden Blaufärbung erkannt werden. — Es ist dies nicht die einzige Reaktion, bei welcher Quecksilbersalze eine Aktivierung nur innerhalb eines eng begrenzten Konzentrationsintervalls der aktivierenden Hydroxyhonen erfahren.

Eine andere sehr bemerkenswerte Aktivierung von Quecksilbersalzen, wie dem Sublimat, ist von Schlagdenhauffen⁵⁾ aufgefunden und von Schaeer⁶⁾ nachgeprüft, bestätigt und ergänzt worden. Schlagdenhauffen konstatierte nämlich, daß die durch Quecksilbersalze vermittelte Oxydation der Guajaktinktur⁷⁾ eine erhebliche Steigerung erfährt, wenn geringe Mengen eines Alkaloids zugegen sind, und er empfahl daher das Gemisch von Guajaktinktur und Quecksilbersalz als Reagens zur Differenzierung von Alkaloiden und glukosidischen Bitterstoffen, da den letzteren eine Steigerung der katalytischen Fähigkeiten der Quecksilbersalze nicht zukommt. Der einzige Umstand, welcher den analytischen Wert dieser Alkaloidreaktion vermindert, ist in der generellen Natur der Hydroxyhonen-

¹⁾ Moulin, Bull. de l'assoc. des docteurs en pharm. de février 1904; Ref. in Rép. Pharm. [3] 16 (1904) 261.

²⁾ Andere basische Substanzen üben den Einfluß nicht aus.

³⁾ 2 g Diphenylkarbazid werden in 10 ccm Essigsäure gelöst und mit Alkohol auf 200 ccm aufgefüllt.

⁴⁾ Wird statt Natriumazetat Natriumkarbonat verwendet, so muß der Zusatz vorsichtig erfolgen, da ein Ueberschuß von Natriumkarbonat eine Rotfärbung bewirkt, welche die blaue Nuance mehr oder weniger verdeckt.

⁵⁾ Schlagdenhauffen, Union pharm. 15 (1874) 27.

⁶⁾ Schaeer, Ann. Chem. 323 (1902) 59.

⁷⁾ Ähnlich wie die Guajaktinktur verhalten sich nach Schaeer auch andere Substanzen, z. B. Pyrogallol, welches purpurbraun wird, und Aloin (nur in der Wärme), wenn man ihnen Quecksilbersalz und ein Alkaloid zusetzt.

katalysen begründet; denn, da nicht der Alkaloidkomplex, sondern das von diesem abdissozierende Hydroxyhon als Katalysator fungiert, so ist zu erwarten, daß auch andere schwache Basen die nämliche aktivierende Wirkung ausüben, vorausgesetzt, daß ihr Dissoziationsgrad eine bestimmte Grenze nicht übersteigt. Tatsächlich vermögen auch nach Schaer die schwach basischen, unlöslichen Erdkarbonate, sowie Spuren von Azetaten, Alkaliboraten und anderen Substanzen gleich den Alkaloiden eine Aktivierung der Quecksilbersalze zu bewirken. Bei den übrigen Metallen hat Schaer¹⁾ nur für Kuprisalze festgestellt, daß ihre oxydierende Wirkung auf die Guajak-tinktur durch Ammoniakspuren ganz bedeutend verstärkt wird²⁾. Ähnlich liegen wohl auch die Verhältnisse bei einer andersartigen Reaktion, der Polymerisation des Chlorals zu Metachloral, wo Böseken und Schimmel³⁾ das Pyridin schon in sehr geringen Quantitäten katalytisch wirksam fanden. Nicht unmöglich ist es auch, daß der Nachweis von Chinin und Konchinin⁴⁾, der sich auf die durch Rot, Violett und Blau in Grün übergehende Verfärbung beim Zusatz von Wasserstoffperoxyd und Kupfersulfat stützt, mit der Abdissoziation von Hydroxyhonen aus dem Alkaloid in Zusammenhang steht. Dagegen spricht allerdings, daß diese Reaktion bei keinem anderen Alkaloid beobachtet worden ist. Eine gewisse Verwandtschaft mit derselben zeigt nur der Pilokarpinnachweis von Helet⁵⁾. Es gibt nämlich eine verdünnte Lösung dieses Alkaloids bei Zusatz von Wasserstoffperoxyd, einigen Kubikzentimetern Benzol und ein paar Tropfen Kaliumbichromatlösung beim Umschütteln eine violette Farbenreaktion.

* * *

Zum Schluß sei noch die Beförderung erwähnt, welche die Lösung des Nickelosulfids in Ammonumpolysulfid⁶⁾ durch Ammoniak erfährt⁷⁾, da dieselbe vielleicht als eine Hydroxyhonenkatalyse angesprochen werden könnte. Andererseits ist die Analogie nicht zu verkennen, die zwischen dieser Löslichkeitsbeeinflussung besteht und der

¹⁾ Schaer, Zeitschr. f. anal. Chem. 13 (1874) 7.

²⁾ Ein farblores Guajak-Kupfersalz-Gemisch wurde durch sehr geringe Mengen Ammoniak geblaut.

³⁾ Böseken u. Schimmel, Rec. trav. chim. Pays-Bas 32 (1913) 117 (Sep.)

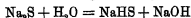
⁴⁾ Chem. Druggist 61 (1902) 680.

⁵⁾ Helet, Chem. Druggist 61 (1902) 680.

⁶⁾ Es bildet sich ein Ammoniumsulfonickelat.

⁷⁾ Fresenius, Journ. f. prakt. Chem. 82 (1861) 257.

Wirkung, welche Alkalihydrate auf die Löslichkeit des Merkurisulfids in Alkalisulfiden ¹⁾ ausüben. In diesem letzteren Fall beruht aber der löslichkeitserhöhende Einfluß der Alkalien darauf, daß dieselben offenbar, gemäß dem Massenwirkungsgesetz, der Hydrolyse entgegenwirken, welche die Alkalisulfide in wäßriger Lösung nach der Gleichung:



erleiden ²⁾.

B. Negative Katalysen.

Der großen Zahl der im vorangegangenen erörterten analytischen Anwendungen der verschiedenartigsten Beschleunigungen durch Hydroxylionen entsprechen nur wenige negative Katalysen. Dieselben liegen vorwiegend im Gebiet der Kolloide, deren Ausfallen (Altern ³⁾) im allgemeinen schon durch Spuren von Basen erheblich vermindert wird ⁴⁾. Unter anderem aus diesem Grunde verhalten sich auch die Fermentlösungen den Alkalien gegenüber nicht indifferent, und zwar kann es sich sowohl um eine Begünstigung wie um eine Schädigung des Fermentes und seiner Tätigkeit handeln, je nachdem dasselbe normalerweise einem basischen oder einem sauren Koferment angepaßt ist.

Zerstörend wirkt das Hydroxyl auf das Rohrzucker spaltende Invertin ⁵⁾, das umgekehrt durch geringe Wasserstoffionenkonzentrationen ⁶⁾ aktiviert wird. Ferner gelingt nach Ferrari ⁷⁾ der Nachweis von Blut im Harn mittels Guajak tinktur und Terpentinöl nur dann, wenn der Harn sauer reagiert, im alkalischen Harn bleibt die Blaufärbung aus ⁸⁾. Eine Hemmung durch alkalische Substanzen ⁹⁾. Ammoniak, Aetzkalkalien, Alkalikarbonate, Borax und Natriumphos-

¹⁾ Das Merkurisulfid löst sich zu einem Doppelsulfid HgNa_2S_2 .

²⁾ Abel (Zeitschr. f. Elektrochem. 19 (1913) 477) glaubt, daß auch bei der allmählichen Abnahme der Titerveränderlichkeit von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösungen Alterungsvorgänge in Betracht kommen.

³⁾ de Koninck, Lehrb. d. qual. u. quant. chem. Analyse, Berlin 1904, S. 72.

⁴⁾ Whitney u. Strow, Amer. Chem. Soc. 29 (1907) 325.

⁵⁾ Thompson, Trans. Laboratory Club 2, 63, O'Sullivan u. Thompson, Journ. Chem. Soc. London 57 (1890) 835.

⁶⁾ Höhere Wasserstoffionenkonzentrationen hemmen ebenfalls.

⁷⁾ Ferrari, Boll. farm.; siehe Zeitschr. d. Allg. Oester. Apotheker-Vereins 47 (1898) 530.

⁸⁾ Setzt man zu schwach saurem Harn Ammoniumkarbonat, so beobachtet man beim Erhitzen statt der Blaufärbung eine Rotfärbung.

⁹⁾ Salzsäure verhält sich analog. Auch Essigsäure wirkt störend, indem sie die violette Färbung vermindert.

phat zeigt des weiteren die Farbenreaktion mit Eisenchlorid, welche die Salzsäure und ihre Salze in wäßriger Lösung geben¹⁾. Ferner wird die Bildung des Niederschlags, den der Formaldehyd in wäßrigen Peptonlösungen hervorruft, durch geringe Alkalimengen verhindert²⁾.

Man könnte versucht sein, auch die häufig durch Ammoniak verursachten Fällungshinderungen, wie unter anderen diejenige des Nickels bei dessen Bestimmung mit ammoniakalischer Zyankaliumlösung nach Lecoivre³⁾, ebenfalls als negative Hydroxylionenkatalysen zu betrachten. Eine solche Auffassung würde jedoch nicht den Tatsachen entsprechen, da nicht das Hydroxyl des Ammoniumhydroxyds, sondern das Ammoniak selbst hierbei eine Rolle spielt, indem das letztere die Metalle als komplexe Metallammoniakverbindungen in Lösung hält.

Endlich sei noch auf die durch Alkali verursachte Hemmung hingewiesen, welche Bredig und Walton⁴⁾ bei der im übernächsten Kapitel zu besprechenden Jodionenkatalyse des Wasserstoffperoxyds beobachtet haben.

* * *

Die vorigen Ausführungen zeigen, daß die Hydroxylionenkatalysen im Gebiet der Reaktionsbeschleunigung und, wenn auch in geringerem Maße, der Verzögerung reicher analytischer Anwendung fähig sind. Was die Ursachen betrifft, so erscheinen dieselben bei den negativen Katalysen fast immer noch völlig dunkel. Das Gebiet der positiven Hydroxylionenkatalysen ist einer theoretischen Behandlung trotz der vielen Tatsachen, die sich hier zusammendrängen, eher zugänglich, besonders dort, wo einem Oxydationsvorgang die Umlagerung des oxydablen Stoffes in ein reaktionsfähigeres Produkt vorausgeht, wie bei dem klassischen Beispiel des Traubenzuckerabbaus. Doch ist auch hier die Erklärung nur eine unvollkommene, solange nicht der Modus des zur Umlagerung führenden Eingreifens des Katalysators bekannt ist, und für zahlreiche Hydroxylionenkatalysen ist auch jenes unvollkommene Stadium eines theoretischen Erfassens des Vorgangs noch nicht erreicht

¹⁾ Beckurts, *Anal. Chem. f. Apotheker*, 2. Aufl., Stuttgart 1908, S. 73.

²⁾ Schryver, *Proc. Royal Soc. London, Ser. B* 83 (1910) 96.

³⁾ Lecoivre, Eine neue maßanalytische Bestimmung des Nickels, Lille 1894.

⁴⁾ Bredig u. Walton, loc. cit. im folgenden Kapitel.

III. Katalyse durch Wasserstoffionen.

A. Positive Katalysen.

Der Schwerpunkt der analytischen Anwendbarkeit von Reaktionsbeschleunigungen durch die Gegenwart von Wasserstoffionen liegt zweifellos im Gebiete der Kohlenhydratchemie.

Die Bedeutung der Wasserstoffionen wird ohne weiteres klar, wenn man bedenkt, daß die wichtigsten, zum Teil sogar die einzigen Bestimmungsmethoden der Polysaccharide ¹⁾, so des Rohrzuckers, des Milchzuckers, des Dextrins, der Stärke und des Glykogens an die vorausgegangene Spaltung der komplizierter gebauten Kohlenhydrate in die zugrunde liegenden Hexosen gebunden sind, und daß des weiteren die ungleiche Widerstandsfähigkeit gegenüber den spaltenden Agenzien die Basis für die Trennungsmethoden verschiedener Polysaccharide in Gemischen dieser letzteren geworden ist. Ähnlich liegen die Verhältnisse ferner bei den den Polysacchariden verwandten Glukosiden, bei welchen die Glukose verbunden ist mit einem organischen Rest, der bei den natürlichen Glukosiden einen mono- oder polyphenolartig gebauten Kern oder allgemeiner einen aromatischen Alkohol enthält. Einfache Phenole, wie z. B. Hydrochinon und Phloroglucin, finden sich an Traubenzucker gebunden, in den Glukosiden Arbutin und Phloridzin; das Nitril der Mandelsäure ist mit Glukose zu dem Glukosid der bittern Mandeln, dem Amygdalin, vereinigt, und die in mannigfachen Variationen auftretenden natürlichen Farbstoffe, insbesondere die hydroxylierten Abkömmlinge des Xanthons, des Flavons, des Flavonols ²⁾ und des Antrachinons, finden sich in der Natur meist in Form von Glukosiden ³⁾. Alle diese Glukoside ⁴⁾ haben aber

¹⁾ Ueber die Einwirkung von Säuren auf Kohlenhydrate siehe Wohl, Ber. d. chem. Ges. 23 (1890) 2084, 2090.

²⁾ Siehe über die erwähnten Gruppen von natürlichen Farbstoffen die große Zahl wichtiger Arbeiten von Kostanecki, Tambor u. Lampe in den Berichten der chemischen Gesellschaft während der letzten 20 Jahre, vgl. ferner die Berner Doktor-Dissertationen organischer Richtung innerhalb desselben Zeitraums.

³⁾ Seltener ist die Bindung an Gerbsäure.

⁴⁾ Welches die Funktion dieser Glukoside in den Pflanzen ist, sei dahingestellt. Es kann sich um Reservestoffe handeln wie bei der Stärke, dem Inulin und dem Glykogen, oder es kann auch, in Analogie zu der Paarung von Stoffwechselprodukten oder Medikamenten mit Glukuronsäure im Tierkörper, die Eliminierung gewebebeschädigender Nebenprodukte des Stoffwechsels in Frage kommen.

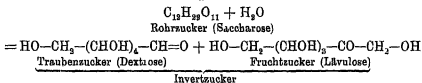
als Voraussetzung für die Aufklärung ihrer Natur eine Spaltung in ihre Komponenten.

Die Hydrolyse der Polysaccharide sowohl als der Glukoside kann nun auf doppeltem Wege erfolgen, nämlich:

Als Beschleuniger dieser unter Wasseraufnahme verlaufenden Reaktionen fungieren einmal die Fermente, deren mehr oder weniger spezifische Wirkungsweise im zweiten Teile des *speziellen Teiles* besprochen wird. Dasselbe, was die Fermente zu leisten vermögen, leisten aber auch die Wasserstoffionen, die generellsten aller Katalysatoren. In Erweiterung des von Emil Fischer gebrauchten Bildes, daß sich die Fermente zu ihrem Substrat „*wie der Schlüssel zum Schloß*“ verhalten, würde man die Wirkung der Wasserstoffionen auf das nämliche Substrat mit der Funktion des „*Passe-partout*“ vergleichen können, der dank seiner Konstruktion nicht nur ein einziges, sondern die verschiedenartigsten Schlösser aufzuschließen vermag. Wie dieser Aufschluß der einzelnen Polysaccharide und Glukoside erfolgt, ist im folgenden erläutert. Im Zusammenhang damit sind endlich die weiteren analytischen Anwendungen der Wasserstoffionenkatalyse beschrieben.

Theorie der Inversion

Die Spaltung des Rohrzuckers in Traubenzucker und Fruchtzucker, diese nach der Gleichung:



sich abspielende Reaktion hat durch den mit dieser Umwandlung verknüpften Umschlag der dem Rohrzucker eigentümlichen Rechtsdrehung in die durch die größere Drehung der Lävulose bestimmte Linksdrehung des Hydrolysierungsgemisches schon zu Zeiten die Aufmerksamkeit der Chemiker auf sich gelenkt, da von einer chemischen Kinetik noch nicht die Rede war. Vielmehr hat die, wie schon Biot¹⁾ in seiner klassischen Untersuchung über die Drehungsänderung von Rohrzuckerlösungen in Gegenwart von Säuren betont, so leicht erfolgende Umwandlung, die nach jenem charakteristischsten Merkmal, mit dem sie in die Erscheinung tritt, als Inversion bezeichnet wird,

¹⁾ Biot, Compt. rend. 15 (1842) 582 17 (1848) 7551.

eist eigentlich die Voraussetzung chemisch-kinetischer Forschung gegeben; ermöglichte sie doch eine klare Erkenntnis der Beziehung, welche zwischen der Geschwindigkeit der die Drehungsänderung verursachenden chemischen Umwandlung und der Zuckerkonzentration einerseits, der Säurekonzentration anderseits besteht. Die Namen der Forscher, welche die chemische Kinetik erst gleichsam tastend, unbewußt dem richtigen Wege folgend, später zielbewußt zu ihrer heutigen Höhe entwickelt haben, sind denn auch aufs engste mit der Theorie der Rohrzuckerinversion verknüpft. Wilhelmy¹⁾ hat schon im Jahre 1850 das Fundament geschaffen und zu jener Zeit, da das Massenwirkungsgesetz noch nicht aus den Grundlagen, die eine viel frühere Epoche dafür gegeben, neu erstanden war, die Fundamentalformel entwickelt. In dieser Gleichung:

$$\frac{-dZ}{d\tau} = M \cdot Z \cdot S,$$

worin mit S die Säuremenge, mit Z die zur Zeit τ vorhandene Rohrzuckerquantität und mit M eine Konstante bezeichnet war, brachte Wilhelmy zum Ausdruck, daß zwischen der in jedem Zeiteilchen $d\tau$ invertierten Rohrzuckerquantität dZ der gerade vorhandenen Menge unveränderten Rohrzuckers Proportionalität besteht. Durch Integration zwischen den Grenzen 0 und τ) wird die Gleichung erhalten:

$$\log Z_0 - \log Z = M \cdot S \cdot \tau \text{ bzw. } \log \frac{Z_0}{Z} = M \cdot S \cdot \tau$$

Wilhelmy hat selbst, wie nach ihm auch Fleury²⁾ und Ostwald³⁾, den experimentellen Beweis für die Richtigkeit dieser Formel erbracht. Er zeigte, daß der Wert $\log \frac{Z_0 \cdot \tau}{Z}$ von der Zuckermenge unabhängig ist. In gleichen Zeiten waren bei der Einwirkung der nämlichen Säuremenge auf wechselnde Zuckerquantitäten gleiche Bruchteile der letzteren invertiert. Der Wert $\log \frac{Z_0}{Z}$ erwies sich der Zeit proportional bei der Ermittlung der optischen Drehung einer bei konstanter Temperatur gehaltenen, in Inversion begriffenen Zuckermenge zu bestimmten gemessenen Zeiten. Ferner hat schon Wilhelmy auf die nicht nur absolut, sondern auch relativ stärkere Wirkung der konzentrierten Säuren aufmerksam gemacht.

¹⁾ Wilhelmy, Pogg. Ann. 81 (1850) 413 u. 490.

²⁾ Zur Zeit $\tau = 0$ ist die Rohrzuckermenge Z_0 .

³⁾ Fleury, Ann. Chim. phys. [5] 7 (1876) 381

⁴⁾ Ostwald, siehe folgende Seite.

Seither ist kein Jahrzehnt vergangen, das nicht auf die Theorie der Rohrzuckerinversion bezügliche Untersuchungen gebracht hätte. In den sechziger Jahren waren es Löwenthal und Lenssen¹⁾, die sich mit der Rohrzuckerinversion befaßten. Wie bei ihren übrigen Untersuchungen, so haben auch hier Löwenthal und Lenssen eine Fülle der interessantesten Beobachtungen verzeichnet. So haben sie auf eine Beziehung zwischen Inversionsgrad und „chemischer Verwandtschaft“ hingewiesen und die Säuren nach ihrer invertierenden Fähigkeit in eine Reihe geordnet, die Ostwald²⁾ später als identisch mit der Reihenfolge der Affinitätskonstanten der Säuren erkannte, wie denn auch Ostwald diese Beziehung als Grundlage einer Bestimmungsmethode der Affinitätsgröße gewählt hat. Ostwald bezeichnet die Inversionsmethode als die „von allen bisher versuchten Verfahren zur Bestimmung von Affinitätsgrößen genaueste und allgemeinste“. Nur die demselben Zweck dienende Methylozetatmethode, auf deren engste Wesensverwandtschaft mit dem Vorgang der Rohrzuckerinversion ebenfalls schon Ostwald in einer früheren Arbeit³⁾ hingewiesen hatte, ist ihr der bequemerer Ausführung wegen überlegen, da der Reaktionsverlauf bei der Esterspaltung durch einfache Titration der gebildeten Säuremenge verfolgt wird, wobei als Grundgleichung, wie zuerst Ostwald⁴⁾ fand, die Formel:

$$\log \frac{b}{b-x} = a \cdot c \cdot t$$

gilt, welche im Prinzip völlig mit der von Wilhelmy für die Rohrzuckerinversion abgeleiteten Gleichung übereinstimmt und die, außer für die Rohrzuckerinversion, auch für alle anderen monomolekularen Reaktionen Gültigkeit beansprucht. Im Falle der Zuckerinversion bedeutet b die ursprüngliche, x die zur Zeit t umgewandelte Zuckermenge, während a und c von der Qualität und Quantität der vorhandenen Säure abhängen. Bei der Anwendung äquivalenter Säuremengen bleibt a unverändert und c stellt die mit der Affinitätskonstante der Säure in Beziehung stehende Geschwindigkeitskonstante dar.

Außer den klassischen Arbeiten Ostwalds, aus welchen nicht nur die Lehre von der Katalyse neu erstand, sondern die zugleich die großzügig angelegte Basis bildete, aus der heraus sich die physi-

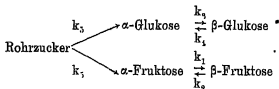
¹⁾ Löwenthal u. Lenssen, Journ. f. prakt. Chem. 85 (1862) 321, 401

²⁾ Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. 29 (1884) 337, 31 (1885) 307

³⁾ Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. 28 (1883) 495.

⁴⁾ Ostwald, loc. cit. vorige Fußnote.

kalische Chemie entwickelt hat, sind in den achtziger Jahren in rascher Folge die Arbeiten von Urech, Spohr und Arrhenius erschienen. In die neunziger Jahre fallen die Untersuchungen von Speranski, Trevor, Geerligs, Long, Ley, Kablukoff, Kahlenberg, Cohen, Palmaer, v. Zittlings, Stern, Slotte u. a. m. Im vergangenen Dezennium endlich wurde das Gebiet durch wichtige Arbeiten von Euler, Kullgren, Mellor, Armstrong, v. Lippmann und vielen anderen Forschern bereichert¹⁾. Für die Theorie der Rohrzuckerinversion sind unter den neuesten Arbeiten von besonderer Bedeutung die ausgezeichneten Untersuchungen von Goldschmidt, von Acree, von Bredig und seinen Mitarbeitern Braune und Sneathlage, welche die Bedeutung des undissoziierten Säuremoleküls bei diesen und anderen Saurekatalysen festgestellt haben²⁾, sowie die Studien von Julius Meyer³⁾, der auf den Einfluß hingewiesen hat, den die Birotation der Glukose und Fruktose auf den Verlauf der Rohrzuckerinversion ausübt⁴⁾ — ein Einfluß, durch welchen der während mehr als einem halben Jahrhundert als der Typus einer einfachen monomolekularen Reaktion betrachtete Vorgang als eine komplizierte Folgereaktion erscheint, die sich aus vollständig und unvollständig verlaufenden Vorgängen erster Ordnung zusammensetzt. Von einer möglichen, aber nicht bewiesenen Umwandlung des Rohrzuckers aus einer α - in eine β -Form abgesehen, würden sich in einer in Inversion begriffenen Rohrzuckerlösung die folgendem Schema entsprechenden Vorgänge abspielen:



k_1, k_2 usw. bedeuten die Geschwindigkeitskonstanten der betreffenden Reaktionen

Die wahre Inversionsgeschwindigkeit würde durch die Differentialgleichung:

$$\frac{dx_s}{dt} = k_s (A - x_s)$$

¹⁾ Siehe die Literaturzusammenstellung im *Allg. Teil*, S. 97, 98, 178

²⁾ Siehe die Literatur im folgenden

³⁾ Julius Meyer, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 62 (1908) 59

⁴⁾ Ueber den Einfluß der Birotation des Invertzuckers auf den Inversionswinkel siehe auch schon Palmaer, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 22 (1897) 497.

gegeben, woraus sich durch Integration die Rohrzuckerkonzentration zur Zeit t folgendermaßen ermitteln läßt:

$$A - x_s = A \cdot e^{-k_s t}, \quad (1)$$

Zur Zeit $t = 0$ ist x_s (die umgesetzte Zuckermenge) $= 0$; dann ist zur Zeit t :

$$t = \frac{1}{k_s} \int_0^{x_s} \frac{dx_s}{A - x_s} = -\frac{1}{k_s} \left[\log (A - x_s) \right]_0^{x_s}.$$

Die Grenzen eingesetzt, ergibt sich:

$$t = -\frac{1}{k_s} \{ \log (A - x_s) - \log A \} = -\frac{1}{k_s} \log \left(\frac{A - x_s}{A} \right)$$

$$\log \left(\frac{A - x_s}{A} \right) = -k_s t$$

Es bedeutet darin A die ursprüngliche Rohrzuckerkonzentration und x_s die umgesetzte Rohrzuckermenge, $A - x_s$ ist daher die zur Zeit t noch vorhandene Rohrzuckerquantität

Unter Berücksichtigung des Umstandes, daß sich zur Zeit t schon eine geringe Menge x_1 in β -Glukose (β -Fruktose) umgewandelt hat und unter Berücksichtigung der Rückbildung aus der β -Glukose (Fruktose) gelangt J. Meyer weiter zu der Gleichung:

$$\frac{dx_2}{dt} = k_1 (x_s - x_1) - k_2 \cdot x_1,$$

welche er nach dem Vorgange von Wegscheider¹⁾ und Rakowski²⁾ auflöst. Es ergibt sich dann für die Konzentration der σ -Fruktose, resp. σ -Glukose der Wert:

$$C_1 = A \frac{k_2}{k_1 + k_2} + \frac{A}{k_1 + k_2 - k_s}$$

$$\left[(k_1 - k_2) e^{-k_s \cdot t} - k_s \frac{k_1}{k_1 + k_2} \cdot e^{-(k_1 + k_2) \cdot t} \right] \quad (2)$$

Für die Konzentration der β -Fruktose, resp. β -Glukose ergibt sich die Gleichung:

$$C_2 = A \frac{k_1}{k_1 + k_2}$$

$$\left[1 - \frac{1}{k_1 + k_2 - k_s} \cdot [(k_1 + k_2) \cdot e^{-k_s \cdot t} - k_s \cdot e^{-(k_1 + k_2) \cdot t}] \right] \quad (3)$$

Die Abhängigkeit des Drehungswinkels m_t der Lösung von den verschiedenen Molekülarten, deren Konzentration zur Zeit t durch die

¹⁾ Wegscheider, Zeitschr. f. physik. Chem. 35 (1901) 513

²⁾ Rakowski, Zeitschr. f. physik. Chem. 57 (1906) 321.

Gleichungen 1, 2 und 3 erhalten wird, ergibt sich als die Summe der mit dem molekularen Drehungsvermögen der entsprechenden Zuckerarten multiplizierten Konzentrationen

Werden für die letzteren die nach 1, 2 und 3 ermittelten Werte eingesetzt, so erhält man für m_t die Gleichung:

$$m_t = \frac{\sigma \cdot A \cdot k_2 + \beta \cdot A \cdot k_1}{k_1 + k_2} + \frac{\gamma \cdot A \cdot k_4 + \delta \cdot A \cdot k_3}{k_3 + k_4} + \varepsilon \cdot A \cdot e^{-k_5 t} \\ + \frac{e^{-k_5 t}}{k_1 + k_2 - k_5} [\sigma \cdot A (k_5 - k_2) - \beta \cdot A \cdot k_1] \\ + \frac{e^{-k_5 t}}{k_3 + k_4 - k_5} [\gamma \cdot A (k_5 - k_4) - \delta \cdot A \cdot k_3] \\ - \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot e^{-(k_1 + k_2) t}}{(k_1 + k_2 - k_5) (k_1 + k_2)} (\alpha \cdot A - \beta \cdot A) \\ + \frac{k_3 \cdot k_4 \cdot e^{-(k_3 + k_4) t}}{(k_3 + k_4 - k_5) (k_3 + k_4)} (\gamma \cdot A - \delta \cdot A).$$

Es bedeutet in dieser Formel.

α	das molekulare Drehungsvermögen der α -Fructose,
β	" " " " β -
γ	" " " " α -Glukose,
δ	" " " " β -
ε	" " " " des Rohrzuckers.

Diese komplizierte Gleichung geht in eine etwas einfachere über, wenn statt einer gesonderten Bestimmung von k_1 und k_2 sowie k_3 und k_4 nur die Summe $k_1 + k_2 = K'$ und $k_3 + k_4 = K''$ ermittelt werden kann:

$$k_1 + k_2 = \frac{1}{t} \log \frac{\alpha_1 - \alpha'}{\beta - \alpha'} = K',$$

worin α_1 das Drehungsvermögen der α -Zuckermodifikation, β den Drehungswinkel zur Zeit t und α' den Drehungswinkel des Systems im Gleichgewicht bedeutet¹⁾.

Die Rohrzuckerinversion zur Zeit t würde durch die nämliche Differentialgleichung wie oben gegeben sein.

Für $\frac{dx_2}{dt}$ ergibt sich dagegen, da die Rückbildung in Wegfall kommt:

$$\frac{dx_2}{dt} = k' (x_2 - x_1),$$

woraus durch Integration für die Konzentration der α -Fructose (Glukose) der Wert:

¹⁾ Für Glukose wäre $k_3 + k_4 = K''$.

$$A \frac{k_1}{K' - k_3} (e^{-k_3 t} - e^{-K' t})$$

erhalten wird.

Für die Konzentration des Gleichgewichtssystems der $(\alpha + \beta)$ -Zuckermodifikationen erhält man den Wert:

$$A \left[1 - \frac{1}{K' - k_6} (K' \cdot e^{-k_1 t} - k_{6w} \cdot e^{-K' t}) \right].$$

Aus diesen Konzentrationswerten mit den entsprechenden molekularen Drehungen der im Gleichgewicht befindlichen Lösung der $(\alpha + \beta)$ -Fruktose resp. der $(\alpha + \beta)$ -Glukose multipliziert, ergibt sich für den Drehungswinkel der Lösung zur Zeit t der Summationswert:

$$\begin{aligned} m_t = & \beta \cdot A + \delta \cdot A + \frac{e^{-k_3 t}}{K' - k_6} [k_5 (\alpha \cdot A - \varepsilon \cdot A) - K (\beta \cdot A - \varepsilon \cdot A)] \\ & + \frac{e^{-k_3 t}}{K'' - k_6} (k_6 \gamma \cdot A - K'' \cdot \delta \cdot A) - \frac{k_1 \cdot e^{-K' t}}{K' - k_1} (\alpha \cdot A - \beta \cdot A) \\ & - \frac{k_1 \cdot e^{-K'' t}}{K'' - k_5} (\gamma \cdot A - \delta \cdot A). \end{aligned}$$

Da nun k_5 gegenüber K' und K'' sehr klein ist und $e^{-K' t}$ und $e^{-K'' t}$ neben $e^{-k_3 t}$ verschwinden, so ergibt sich die Konzentration der α -Glukose zu:

$$A \cdot \frac{k_5}{K'} \cdot e^{-k_3 t},$$

und für die Konzentration der im Gleichgewicht befindlichen $(\alpha + \beta)$ -Glukose $A \cdot (1 - e^{-k_3 t})$.

Werden diese Vereinfachungen in die obige Gleichung für m_t eingesetzt, so geht dieselbe über in:

$$m_t = \beta \cdot A + \delta \cdot A + e^{-k_3 t} [\varepsilon \cdot A - \beta + \delta] \cdot A].$$

Hieraus ergibt sich für den wahren Wert k_3 der Inversionskonstanten:

$$k_3 = \frac{1}{t} \log \frac{[\varepsilon - (\beta + \delta) A]}{m_t - (\beta + \delta) A}.$$

Im Zähler findet sich die Differenz zwischen Anfangs- und Enddrehung der Rohrzuckerlösung, im Nenner die Differenz zwischen dem Drehungswinkel zur Zeit t und dem Endwinkel. Die ganze komplizierte Folgereaktion führt folglich wieder zu der einfachen monomolekularen Reaktionsgleichung der Rohrzuckerinversion zurück. Daher ist es verständlich, daß nur zu Beginn der Inversion die nach der einfachen monomolekularen Formel berechneten Konstanten einen „Gang“ aufweisen. Nachdem aber 4—5% der gesamten Drehungsänderung

erreicht sind, besteht keinerlei Abweichung vom monomolekularen Reaktionsverlauf. Es gilt dann also streng die vorhin erwähnte, zuerst von Wilhelmy aus der Annahme heraus, daß in jedem Zeitteilchen ein konstanter Bruchteil des Zuckers umgewandelt werde¹⁾, entwickelte Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

oder integriert:

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x} \quad ^2)$$

für Reaktionen erster Ordnung. Es bedeutet darin a die ursprünglich vorhandene, x die in dem betreffenden Zeitpunkt schon umgewandelte Rohrzuckermenge und $a - x$ folglich die in diesem Augenblick noch vorhandene Quantität an unverändertem Rohrzucker und k den Inversionskoeffizienten. Die Bedeutung dieses letzteren ergibt sich aus der Formel selbst, wenn $x = \frac{a}{2}$ wird, d. h. also, wenn die Hälfte des vorhandenen Rohrzuckers in Invertzucker übergegangen ist. Für diesen Spezialfall nimmt die Reaktionsgleichung erster Ordnung die Form an:

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{\frac{a}{2}} = \frac{1}{t} \log 2.$$

Nach t aufgelöst ergibt sich daraus:

$$t = \frac{1}{k} \log 2,$$

was in Worten besagt, daß der mit $\log 2$ multiplizierte reziproke Wert des Inversionskoeffizienten die Zeit angibt, welche notwendig ist, um die Hälfte des vorhandenen Rohrzuckers in Invertzucker überzuführen. Auf Grund der völligen Proportionalität zwischen Zuckerkonzentration und Drehungswinkel kann man in der Formel:

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a - x}$$

an Stelle der Zuckermengen direkt die polarimetrischen Ablesungen einsetzen. Es ist dann:

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{\alpha_0 + \alpha_t}{\alpha_0 + \alpha_t}.$$

¹⁾ Vgl. den Abschnitt Zuckerinversion in Nernsts Theoretische Chemie

²⁾ Ueber die Ausführung der Integration siehe den *Allg. Teil*, S. 177.

Es bedeutet in dieser Formel: α_0 die durch den unveränderten Rohrzucker hervorgehufene maximale Rechtestdrehung zu Zeit $t = 0$;

α_0 die maximale Linksstrehung, die das System bei vollkommener Inversion zur Zeit $t = \infty$ erzeugen würde,

α die tatsachlich zu einer bestimmten Zeit t beobachtete Drehung;

$\alpha_0 + \alpha$ stellt demnach die insgesamt mogliche Drehung dar, wahrend $\alpha + \alpha$ die von dem betreffenden Zeitpunkt an noch mogliche Drehung bedeutet.

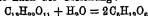
Wie von der Konzentration des Zuckers¹⁾, so hangt nun von diesem Inversionskoeffizienten k die durch die monomolekulare Grundgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

beschriebene Inversionsgeschwindigkeit in proportionaler Beziehung ab. Bei gleichbleibender Zuckerkonzentration ist es demnach dieser Faktor, durch den die Spaltungsgeschwindigkeit des Rohrzuckers erhht oder vermindert wird. Hier greift die katalytische Beeinflussung an, sei es, da als Katalysator mehr oder weniger spezifisch eingestellte Fermente fungieren oder die generell wirkenden Wasserstoffionen, mit deren katalytischer Wirkung sich das vorliegende Kapitel befaht. Wie bei der auf dem namlichen Prinzip fuenden Esterkatalyse ist auch hier fur die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufes die Zahl der in der Losung vorhandenen Wasserstoffionen in solcher Weise maBgebend, da zwischen beiden angenaherte Proportionalitat besteht, ein Umstand, der den einen wie den anderen katalytischen Vorgang zur quantitativen Bestimmung der Wasserstoffionen befahigt — zu praktischen Zwecken wie bei der Wasserstoffionenbestimmung im Magensaft oder zur Losung theoretischer Fragen, wie bei dem Studium der Hydrolyse oder bei der Bestimmung der Affinitatskonstante von Sauren oder bei der Erforschung der Faktoren, die bei der katalytischen Beeinflussung der Rohrzuckerinversion und Esterkatalyse von Bedeutung sind usw.

Was den letztgenannten Punkt betrifft, so bringt es zunachst die proportionale Abhangigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration mit sich, da jene Momente, welche

¹⁾ Das Massenwirkungsgesetz wurde auch eine proportionale Abhangigkeit von dem an der Hydrolyse nach der Gleichung:



beteiligten Wasser verlangen. Doch konnen bei diesen und ahnlichen in wadriger Losung sich vollziehenden Vorgangen die Molekule des Reaktionswassers vollkommen gegenuber dem in sehr groem UeberschuB vorhandenen Losungswasser vernachlassigt werden.

auf die Vermehrung dieser letzteren hinzielen, inversions- bzw. esterspaltungsbeschleunigend wirken, während diejenigen Faktoren, welche die Zahl der Wasserstoffionen in einer Lösung herabsetzen, eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit bedingen.

Doch wenn auch der elektrolytische Dissoziationszustand der Säuren für die Geschwindigkeit des in Gegenwart von H^+ -Ionen stattfindenden hydrolytischen Prozesses maßgebend ist, so scheint dies nach einer Reihe größtenteils neuester, grundlegender Arbeiten¹⁾ nicht der einzige in Betracht kommende Faktor zu sein. Vielmehr würde neben den Wasserstoffionen auch das undissoziierte Molekül in Frage kommen, und zwar würde der Einfluß des undissoziierten Moleküls zunehmen mit der Stärke einer Säure, so daß bei Salzsäure z. B. die Wirkung von seiten dieser Komponente eine größere, ja selbst 2—3mal größere wäre als die gleichsinnige Wirkung, welche die freien Wasserstoffionen auszuüben vermögen. Die ganze Tragweite dieser paradoxen Befunde läßt sich, wie v. Lippmann²⁾ jüngst betont hat, wohl noch kaum übersehen. Sie erfordern entschieden ein Umdenken vieler unserer durch die Tradition erstarkten Begriffe. Doch können die Grundlagen der elektrolytischen Dissoziationstheorie wohl kaum dadurch betroffen werden, hat doch der große Schöpfer jener Theorie, Arrhenius selbst, an eine Beteiligung des undissoziierten Moleküls bei der Säurekatalyse gedacht. Auch kann ohne Zweifel daran festgehalten werden, daß bei gleicher Normalität die stark dissoziierten Säuren weit mehr als die schwach dissoziierten beschleunigen. Es zeigt dies eine mit einer Anzahl halbnormaler Säuren bei 25° angestellte Versuchsreihe von Ostwald, bei der sich die Werte des Inversionskoeffizienten, auf Salzsäure als Einheit bezogen, nach der Reihenfolge ordnen, die für die elektrolytische Dissoziation der Säuren besteht.

HCl	1,000	CCl ₃ COOH	0,754
HNO ₃	1,000	CCl ₃ HCOOH	0,271
HClO ₄	1,085	CCl ₃ CH ₂ COOH	0,0484
H ₂ SO ₄	0,586	HCOOH	0,0153
C ₆ H ₅ SO ₃ H	1,044	CH ₃ COOH	0,0040

Die Bestimmung des Inversionskoeffizienten wie des analogen Koeffizienten der katalytischen Esterspaltung ist denn auch zur Charakterisierung einer Säure von großer Wichtigkeit und damit zugleich

¹⁾ Siehe hierüber die im Kapitel V, S. 283 ff. eingehend gewürdigten schonen Untersuchungen von Bredig und seinen Mitarbeitern, insbesondere Sneath, von Goldschmidt, Acree und mehreren anderen Forschern.

²⁾ v. Lippmann, Chem.-Ztg. (1904) Heft 14.

für die analytische Chemie von Bedeutung. Doch beschränkt sich die analytische Verwertbarkeit, soweit es sich um eine Identifizierung handelt, auf völlig reine Substanzen oder aber auf die Prüfung eines bekannten Stoffes auf Reinheit.

Besonders groß ist der Einfluß, den Neutralsalze auf die Geschwindigkeit der Inversion und Esterspaltung durch Säuren auszuüben vermögen. Es sind hier zwei Fälle möglich.

Es kann das zugesetzte Salz das nämliche Anion wie die Säure besitzen oder es sind Salz- und Säureionen verschieden. Im letzteren Fall galt die Ansicht, daß der Neutralsalzeinfluß bei starken wie bei schwachen Säuren in einer Vermehrung der Säurewirkung bestehe¹⁾.

Teilt dagegen das Salz ein Ion mit der invertierenden Säure, so superponieren sich sehr oft zwei entgegengesetzte Tendenzen. Der Effekt des Neutralsalzes als solchem bleibt natürlich auch dann erhalten, wenn Säure und Salz ein gemeinsames Ion besitzen. Dieser Wirkung arbeitet aber häufig der spezifische, durch das Massenwirkungsgesetz dominierte Einfluß des Salzamions entgegen; von der Stärke der invertierenden Säure hängt es dann ab, ob die Resultierende der einander entgegenstehenden Einflüsse im Sinne einer Wirkungsvermehrung oder im Sinne einer Wirkungsverminderung ausfällt, und Hand in Hand damit steigt oder fällt die Inversions- bzw. Esterspaltungsgeschwindigkeit.

Bei der Essigsäure als Typus schwacher organischer Säuren hat die Anwesenheit ihres Natriumsalzes z. B., das im Gegensatz zur freien Säure weitgehend dissoziiert ist, zur Folge, daß die an und für sich schon geringe Dissoziation der Essigsäure völlig zurückgedrängt wird, verlangt doch, gemäß den Forderungen des Massenwirkungsgesetzes²⁾ die Konstanz von K in der nebenstehenden Formel:

$$\frac{(\text{CH}_3\text{COO}')(\text{H})}{(\text{CH}_3\text{COOH})} = K,$$

daß der Vergrößerung des Zählers, wie sie durch die Vermehrung des Azetations beim Zusatz von Alkalazetat zur Lösung mit sich gebracht wird, eine entsprechende Vergrößerung des Nenners, d. h. der undissoziierten Essigsäuremoleküle folgt.

Der dissoziationssteigernde, generelle Neutralsalzeinfluß reicht

¹⁾ Tatsächlich liegen die Verhältnisse viel komplizierter. Wie die Verfasserin (Woker, noch nicht publizierte Versuche) fand, üben mehrwertige Anionen einen hemmenden Einfluß nach Maßgabe ihrer Wertigkeit aus (siehe Kapitel V).

²⁾ Ueber die Ableitung des Massenwirkungsgesetzes siehe den *Allg. Teil*, S 559, 560.

nicht im entferntesten aus, um die spezifische Wirkung des Azetations zu kompensieren. Der resultierende Neutralsalzeinfluß dokumentiert sich dabei hier in einer enormen Herabsetzung der Inversions- oder Esterspaltungsgeschwindigkeit. Mit diesen Verhältnissen muß der Analytiker in all den Fällen rechnen, wo er Aziditätsbestimmungen mit Hilfe der Inversions- oder Esterspaltungsmethode bei Säften pflanzlichen oder tierischen Ursprungs auszuführen hat, wo die Säure neben ihren Alkalisalzen vorliegt, so bei Säurebestimmungen im Wein und in Fruchtsäften, wo Weinsäure, Äpfelsäure usw. neben den entsprechenden Salzen vorkommen, und bei der Untersuchung von hypaziden oder „anaziden“ Magensäften, wo neben Milchsäure Laktate zugegen sind. Die auf titrimetrischem Wege gefundene Säurezahl, welche der potentiellen Azidität — der maximal abgebbaren Wasserstoffionenmenge — entspricht, und die aktuelle Azidität, die durch die freien Wasserstoffionen bestimmt wird und Inversion und Esterspaltung beherrscht, zeigen in solchen Fällen die weitgehendste Diskrepanz. Ein titrimetrisch azider Magensaft kann sich daher bei der Prüfung gegenüber Rohrzucker, Estern und dem Jodkalium-Kaliumjodatgemisch, wo die freien Wasserstoffionen reaktionsvermittelnd zu wirken vermögen, als vollkommen anazid erweisen, falls statt freier Salzsäure nur Milchsäure in Gegenwart ihrer Salze vorhanden ist¹⁾.

Umgekehrt liegen die Verhältnisse bei den starken Säuren, die in Gegenwart ihrer Neutralsalze zur Wirkung auf Rohrzucker oder Ester gelangen. Wohl gilt auch hier dasselbe durch die vorhin angeführte Formel zum Ausdruck gebrachte Gesetz, demzufolge auch bei den starken Säuren, wie Salzsäure, ein Zusatz der nämlichen Anionen, z. B. in Form von Chlornatrium, eine Zurückdrängung der Dissoziation bewirkt, aber entweder ist nach der früheren Auffassung bei der praktisch so gut wie vollkommenen Dissoziation, um die es sich hier handelt, diese Zurückdrängung so gering, daß sie beträchtlich überkompensiert wird durch den Neutralsalzeinfluß als solchen, oder es ist im Sinne der neuesten, durch die vorhin erwähnten Untersuchungen in Fluß gebrachten Anschauungen eben gerade die Zurückdrängung der Dissoziation, die Bildung ungespaltener und bei den starken Säuren zu besonders intensiver katalytischer Wirkung befähigter Moleküle, die Veranlassung dafür, daß als Resultat des Zusatzes eine Beschleunigung des hydrolytischen Prozesses zu beobachten ist, durch welche eine höhere Säurekonzentration vorgetäuscht wird.

¹⁾ Siehe den Abschnitt über die Bestimmung der freien Säure im Magensaft in diesem Kapitel, S. 123 ff.

Wie dem auch sei, der Analytiker hat mit diesen Fällen zu rechnen, handelt es sich doch unter anderem bei der Bestimmung der freien Salzsäure im Magensaft¹⁾ immer um solche Gemische, denen nach den vorigen Ausführungen ein rascheres Inversionsvermögen²⁾ zukommt, als nach dem Gehalt an freier Salzsäure erwartet werden müßte. Doch kann der Fehler von 10 %, der durch den Neutralsalzeinfluß im Hochstfalle möglich ist, für den im Gebiet physiologischer Flüssigkeiten an Fehlerquellen gewöhnten Analytiker noch in Kauf genommen werden. Wo aber nicht praktische Aufgaben mit ihren durch die Verhältnisse der Praxis für die hier zu berücksichtigenden Fälle weiter gezogenen Genauigkeitsgrenzen in Betracht kommen, sondern wo es sich um die Lösung theoretischer Aufgaben handelt, da lassen sich meist die Bedingungen im Reaktionsgemisch so wählen, daß der Einfluß von seiten des vorhandenen Neutralsalzes vernachlässigt werden kann, es sei denn, daß man gerade auf das Studium solcher Wirkungen abstellt. Immerhin muß man dort, wo größte Genauigkeit erforderlich ist, daran denken, daß auch die Säuren für sich allein einen „Neutralsalzeinfluß“ entfalten³⁾. Deshalb invertieren konzentrierte Säuren auch relativ, d. h. im Vergleich zum Wasserstoffionengehalt der Lösungen stärker als verdünnte, und erst bei weitgehender Verdünnung ist die erwartete proportionale Abhängigkeit von der Zahl der Wasserstoffionen erreicht. Es ist das Verdienst von Palmaer⁴⁾, diese Beziehung richtig erkannt und damit auch die Erklärung der früher rätselhaften Abweichungen des tatsächlichen Reaktionsverlaufs von der Theorie, welche in konzentrierten Säurelösungen bestehen, gegeben zu haben. Eine andere Ursache besitzt naturgemäß die Reaktionsbeschleunigung, welche in konzentrierten Zuckerslösungen beobachtet werden kann. Sie basiert nach Cohen⁵⁾ auf der Verkleinerung des Reaktionsvolumens durch den Raum, welchen die Zuckermoleküle selber einnehmen. Denn geradeso wie bei den Reaktionen gasförmiger Körper ist die Zahl molekularer Zusammenstöße und damit die Reaktionsgeschwindigkeit um so größer, je kleiner der zur Verfügung stehende Raum ist.

¹⁾ Vgl. S 125, Fußnote 2.

²⁾ Auch Esterspaltung und jodometrische Bestimmung werden durch den Neutralsalzeinfluß in gleicher Weise betroffen, da hier die freien Wasserstoffionen von derselben Bedeutung sind.

³⁾ Siehe darüber Näheres in Kapitel V, S 283 ff.

⁴⁾ Palmaer, Zetschr. f. physik. Chem. 22 (1897) 492

⁵⁾ Cohen, Zetschr. f. physik. Chem. 23 (1897) 442

Der Analytiker hat die Rohrzuckerinversion in Gegenwart von Wasserstoffionen herangezogen, teils direkt zur Bestimmung dieser letzteren, teils als Hilfsmittel bei der Bestimmung des Rohrzuckers, wie auch anderer Polysaccharide, die durch Säuren aufgespalten werden.

a) Die Ermittlung der Wasserstoffionen

Von den verschiedenen Anwendungen, die in theoretischer Hinsicht in Frage kommen, seien einige besonders wichtige herausgegriffen.

1. Die Bestimmung der Stärke einer Säure

Die im vorhergehenden eingehend beleuchtete Abhängigkeit der Inversionsgeschwindigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration des Mediums läßt sich nach Ostwalds Untersuchungen¹⁾ folgendermaßen zur Ermittlung der Stärke einer Säure heranziehen: 10 ccm des klaren Filtrates einer 40—50%igen Lösung von Kandiszucker werden mit dem gleichen Volumen der zu prüfenden Normalsäurelösung in einem mit paraffiniertem Kork verschlossenen Reaktionsgefäß in einen Thermostaten von 25° verbracht. In gewissen Zeitintervallen bringt man Proben der Lösung in das von einem Wassermantel von 25° umgebene 200 mm-Rohr eines Polarisationsapparates und liest die Drehung ab. In dieser Weise erhielt Ostwald z. B. für die Milchsäure die in folgender Tabelle²⁾ verzeichneten Resultate, worin die erste Kolonne die Zeit in Minuten, die drei folgenden Kolonnen die einzelnen Ablesungen und deren Mittelwert, die fünfte Kolonne den Ausdruck $\log \frac{b}{b-x}$ und die sechste Kolonne die Inversionskonstanten enthält.

t in Minuten	Wert		Mittelwert	$\log \frac{b}{b-x}$	
1435	31,11°	31,08°	31,10°	337	0,2348
4815	25,11	25,01	25,06	1017	0,2359
7070	20,24	20,08	20,16	1656	0,2343
11380	14,05	13,90	13,98	2623	0,2310
14170	10,72	10,49	10,61	3261	0,2301
16985	7,61	7,52	7,57	3923	0,2316
19815	5,09	5,07	5,08	4562	0,2291
29925	1,65	1,64	1,65	6964	0,2330

¹⁾ Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. 29 (1884) 885

²⁾ Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. 29 (1884) 390.

In der Gleichung:

$$\log \frac{b}{b-x} = a. c. t$$

wäre b gleich $34,50 + 10,77 =$ der Gesamtdrehung, die bei vollständiger Inversion durchlaufen wird. $x = 34,50 - \omega$, worin $34,50$ die Drehung der ursprünglich vorhandenen Rohrzucker- und ω den zur Zeit t abgelesenen Winkel bedeutet. An Stelle des Ausdrucks $\log \frac{b}{b-x}$ hat Ostwald den für die Ausrechnung bequemen synonymen Ausdruck:

$$\log \frac{1-x}{b} \text{ bzw. } -\log \frac{1-x}{b} ^1)$$

gewählt und die Werte, um die Nullen zu vermeiden, mit 10 000 multipliziert.

2. Die Messung kleiner Dissoziationsgrade.

Zahlreiche Stoffe, so z. B. viele saure Salze, besitzen eine zu geringfügige Dissoziation, um bei gewöhnlicher Temperatur eine merkliche Inversion des Rohrzuckers in praktisch in Betracht kommenden Zeiten zu bedingen. Trevor²⁾ hat daher zur quantitativen Bestimmung der Wasserstoffionen schwach dissoziierter Säuren und saurer Salze die Rohrzuckerinversion bei 100°) ausgeführt, wodurch sich als kleinste molekulare Dissoziation noch 0,03 %³⁾ ermitteln läßt.

Wo die an und für sich nicht minder empfindliche Methode der Dissoziationsbestimmung durch die Messung der elektrischen Leitfähigkeit versagt, wie gerade bei den sauren Salzen, da springt die Rohrzuckerinversion bei erhöhter Temperatur in die Lücke ein. Die Ausführung der Methode erfolgt in der Weise, daß 25 ccm fassende, mit Gummistopfen und Glaskapillaren geschlossene Probiergläser aus Jenaerglas in ein Dampfbad von 100° eingesetzt werden. Nachdem die zuvor gedämpften⁴⁾ und mit Wasser nachgespulten Röhrchen im Dampfbad getrocknet worden sind, beschickt man sie mit 10 ccm einer etwa 14%igen wäßrigen Lösung des besten käuflichen Hutzuckers (die heißt mit reinstem destilliertem Wasser [Leitfähigkeitswasser] be-

¹⁾ In der mit dem ersten Ausdruck identischen Formel $\log 1 - \left(\log 1 - \frac{x}{b}\right)$ kommt das erste Glied in Wegfall, da $\log 1 = 0$ ist.

²⁾ Trevor, Zeitschr. f. physik. Chem. 10 (1892) 321.

³⁾ Elektrolytische Dissoziation des Wasserstoffions in einer Lösung, die 1 g-Molekül saures Natriumsulphat in 32 Litern enthält.

⁴⁾ Um eine Abgabe von Alkali aus dem Glas auszuschließen

reitet und durch Kochen sterilisiert wird) und 10 ccm der zu untersuchenden sauren Lösung¹⁾. Vor und nach der Inversion bei 100° wird der Rohrzuckergehalt polarimetrisch ermittelt, nachdem die Röhrchen zuvor 15 Minuten in einem Wasserbad von 20° zugebracht und bei stärkeren Säuren zur Verhinderung weiterer Inversion mit 1 ccm konzentrierter Natriumazetatlösung²⁾ versetzt worden sind. Da nun nach Landolt³⁾ eine Rohrzuckerlösung, die die Rechtsdrehung 100° besitzt, nach vollständiger Inversion eine Linksdrehung von 44,16° – 0,506 · t aufweist, so würde bei der Polarisationsstemperatur $t = 20^\circ$ eine Rohrzuckerlösung von der Rechtsdrehung R eine der vollständigen Inversion entsprechende Linksdrehung von

$$100 : R = 34,04 : L$$

zeigen. Rechts- und Linksdrehung zusammengenommen, also die Summe $R + L$, ist gleich der Gesamtzuckermenge a. Der Differenz der ursprünglich vorhandenen und der umgewandelten Zuckermenge ($a - x$) ist nun aber, neben der Abhängigkeit von der Säurekonzentration, die Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion in jedem Moment proportional, so daß die schon im vorigen erörterte Grundgleichung⁴⁾:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot b (a - x)$$

gilt, deren Integration zu der Gleichung führt:

$$\log \frac{a}{a-x} = k \cdot b \cdot t \text{ bzw. } \log \frac{a}{a-x} = k \cdot \frac{a}{bt}$$

oder:

$$\frac{\log a - \log (a-x)}{bt} = k.$$

Es bedeutet dann t die Zeit bis zur Unterbrechung der Inversion, b die Säurekonzentration, und a und $a - x$ die schon erwähnten Werte

Die ebenfalls nach dieser Gleichung bestimmte Zeitkorrektur, d. h. die durch das Erwärmen des Röhrchens auf 100° verursachte Reaktionsverzögerung, die vom gesamten Zeitintervall eines jeden Ver-

¹⁾ Die Säuren kamen in molaren Konzentrationen, deren Verdünnungen mit ganzen Potenzen von 2 zunahmen, zur Anwendung.

²⁾ Die durch die Volumzunahme notwendige Korrektur wird durch Multiplikation der Ablesung mit $\frac{1}{1,06}$ bewerkstelligt.

³⁾ Landolt, Drehungsvermögen, 1879, S. 179.

⁴⁾ Vgl. Herz, Bd. III der Sammlung: Die chemische Analyse, Stuttgart 1907, S. 100 ff. und den *Alg. Teil*, S. 177.

suches in Abzug gebracht werden muß, beträgt nach Trevor $1\frac{1}{4}$ Minuten. Wie groß die Empfindlichkeitssteigerung der Inversion durch die Temperaturerhöhung auf 100° ist, zeigt der Umstand, daß Bernsteinsäure $\frac{1}{100}$ -normal bei 25° ca. 16 000 Minuten zur Inversion einer 20%igen Zuckerlösung um 1° bedarf, während bei 100° derselbe Effekt in 4 Minuten erzielt wird. Es handelt sich demnach um eine Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit um das 4000fache.

Für die allgemeine Brauchbarkeit der Methode ist von großer Wichtigkeit, ob das Erhitzen von Rohrzucker für sich allein mit Wasser auf 100° keine Inversion bewirkt. Im Gegensatz zu Trevor, welcher eine Inversion durch Wasser allein bei dieser Temperatur in Abrede gestellt hat¹⁾, fand W. A. Smith²⁾ sehr beträchtliche und ungleichmäßige Aenderungen der Rechtsdrehung bei verschiedenen Proben. Die Ursache für das ungleichmäßige Verhalten konnte Smith nicht ermitteln, so interessant seine Beobachtungen in dieser Hinsicht auch sind. Während nach einer späteren Untersuchung von Kullgren³⁾ die Abdissoziation von Wasserstoffionen aus dem Zucker für die Saccharoseinversion beim Erhitzen der wäßrigen Lösungen verantwortlich zu machen wäre, gewinnt man aus den Versuchen von Smith eher den Eindruck, daß es sich weniger um den Rohrzucker oder um eine Wirkung des reinen Wassers handelt, als um Verunreinigungen des letzteren. Wie Smith gezeigt hat, bewirken Neutralsalze einen um so kräftigeren Angriff des Rohrzuckers, je stärker die dem Salz zugrunde liegende Säure ist, während die Salze schwacher Säuren, und zwar die Neutralsalze wie die sauren Salze, eine Schutzwirkung auf den Rohrzucker ausüben. Die Rohrzuckerinversion kann daher, wo die Ermittlung von Wasserstoffionen in reinen Lösungen saurer Salze in Frage kommt, unbeschadet zur Anwendung kommen, während bei Gegenwart von Neutralsalzen starker Säuren die Fehler sehr erheblich sein werden. Da der Einfluß der Neutralsalze starker und schwacher Säuren der nämliche ist, der auch bei Gegenwart von Säuren in die Erscheinung tritt, so wäre hier an

¹⁾ Es war der Befund von Trevor nach den Beobachtungen früherer Autoren auffallend, da die Inversion wenigstens in zugeschmolzenen Röhren auch ohne Säure durch 6stündiges Erhitzen auf 180° vollständig gelingen soll [vgl. Billitz, Zeitschr. f. anal. Chem. 10 (1871) 457; siehe ferner über spontane Rohrzuckerinversion im Licht Béchamp, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 9 (1893) 21]. Im Dunkeln kann dagegen nach Béchamp eine Inversion auch nach Jahren nicht beobachtet werden, wenn für Ausschluß von Pilzvegetationen gesorgt wird.

²⁾ W. A. Smith, Zeitschr. f. physik. Chem. 25 (1898) 156.

³⁾ Kullgren, Zeitschr. f. physik. Chem. 41 (1902) 407

die Verstärkung des Einflusses einer vorhandenen Säure zu denken, die in Form von Kohlensäure immer in geringeren oder größeren Mengen in der wäßrigen Lösung vorhanden ist. Der schwankende Kohlensäuregehalt kann sehr wohl schon für die ungleichen Wirkungen des Wassers allein verantwortlich gemacht werden, wurde doch auch eine invertierende Wirkung der Kohlensäure namentlich bei erhöhter Temperatur beobachtet. Unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen braucht die Umwandlung in Kohlensäuregegenwart 150 Tage, bei erhöhtem Druck 2—3 Wochen und beim Erhitzen der mit Kohlensäure übersättigten Zuckerlösung im verschlossenen Gefäß auf 100° $\frac{3}{4}$ —1 Stunde, wie dies v. Lippmann¹⁾ gezeigt hat. Vor allem findet aber der enorme Einfluß der Neutralsalze²⁾ starker Säuren durch die Gegenwart von Kohlensäure eine plausible Erklärung, da deren elektrolitische Dissoziation durch die Neutralsalzwirkung nach Szyszkowskis schönen Untersuchungen³⁾ zur Größenordnung einer mittelstarken Säure ansteigt.

3. Die Bestimmung der Hydrolyse.

J. Walker und Aston⁴⁾ haben die Rohrzuckerinversion zur Bestimmung der Hydrolyse saurer reagierender Salze herangezogen, nachdem zuvor Walker⁵⁾ die analoge, leicht titrimetrisch verfolgbare Spaltung vom Methyl- und Äthylazetat für denselben Zweck ausgebildet hatte⁶⁾. Walker und Wood⁷⁾ haben mit Hilfe beider Methoden — der Methylazetatkatalyse wie der Rohrzuckerinversion — die Hydrolyse des Harnstoffchlorhydrats bis auf 1 % genau bestimmt.

¹⁾ v. Lippmann, Ber d chem. Ges. 13 (1882); siehe zu v. Lippmanns Arbeit auch Maumené, Bull. Soc. Chim. [Nouv. Sér.] 36 (1881) 652.

²⁾ Ueber den Einfluß von Säuren und Salzen auf die Rohrzuckerinversion Fleury, Dinglers polyt. Journ. 219 (1876) 486; Ann. Chim. phys. [5] 7 (1876) 881; Compt. rend. 81 (1875) 828; Muntz, Ebenda 82 (1876) 210; siehe ferner die Literatur über Rohrzuckerinversion im *Allg. Teil*, Kapitel: Theorien der Katalyse.

³⁾ Loc. cit. S. 287 und im *Allg. Teil*, S. 110, 111, 112, 377, 433; siehe ferner über die analoge Steigerung der elektrolitischen Dissoziation des Schwefelwasserstoffs und deren Nutzenanwendung Szyszkowski, Zeitschr. f. physik. Chem. 63 (1908) 421.

⁴⁾ J. Walker u. Emily Aston, Journ. Amer. Chem. Soc. 17 (1895) 576, 18 (1896) 190, 698; Ref. in Zeitschr. f. physik. Chem. 17 (1895) 750.

⁵⁾ Walker, Zeitschr. f. physik. Chem. 4 (1889) 319, siehe auch Cohen, Vortr. f. Aerzte über physik. Chem., S. 10.

⁶⁾ Siehe ferner Shields, Zeitschr. f. physik. Chem. 12 (1898) 167.

⁷⁾ Walker u. Wood, Journ. Chem. Soc. London 83 (1903) 484.

Ferner hat sich Kullgren¹⁾ in seinen Untersuchungen über die Inversion mit all den Momenten befaßt, die für die Bestimmung der Hydrolyse nach der Inversionsmethode von Bedeutung sind, und von A. Naumann und Rücker²⁾ sind diese Verfahren wie auch die übrigen, welche auf die quantitative Bestimmung der Hydrolyse hinzeln, zusammengestellt worden, gleichviel, ob dabei, wie bei den angeführten Methoden, mit dem Diazoessigesterverfahren von Bredig³⁾ Proportionalität zwischen dem hydrolytischen Prozeß und der Menge der in der Lösung vorhandenen Wasserstoffionen besteht, oder ob das analoge Verhalten gegenüber den freien Hydroxylionen, welches manche Reaktionen, wie der Uebergang des Azetons in Diazetonalkohol⁴⁾, des Hyoszyamins in Atropin⁵⁾ und die Inaktivierung des Kotarmins⁶⁾ zeigen, als Grundlage der Hydrolysebestimmung dient.

Im Anschluß an diese Anwendung der Rohrzuckerinversion zur Lösung theoretischer Probleme sei auch auf die Bedeutung der Methode zur Aufklärung konstitutiver Fragen hingewiesen, ist doch die analoge Wasserstoffionenbestimmung durch Methylazetatkatalse von Whitney⁷⁾ zur Untersuchung von Chromsulfatlösungen⁸⁾ herangezogen worden, wobei sie wichtige konstitutive Aufschlüsse ergeben hat, und Walker und Wood⁹⁾ haben mit Hilfe der Methylazetatkatalse wie der Rohrzuckerinversion die Hydrolyse des Harnstoffchlorhydrats bis auf 1% genau bestimmt.

4. Die Bestimmung der freien Säure im Magensaft.

Die Leistungsfähigkeit der Säurebestimmung mittels Rohrzuckerinversion tritt dann ferner in jenen Fällen klar zutage, wo es sich

¹⁾ Kullgren, Zeitschr. f. physik. Chem. 41 (1902) 407.

²⁾ A. Naumann u. Rücker, Journ. f. prakt. Chem. 74 (1906) 209.

³⁾ Siehe unter Wasserstoffionenbestimmung im Blut im folgenden.

⁴⁾ Koelichen, Zeitschr. f. physik. Chem. 33 (1900) 171.

⁵⁾ Will u. Bredig, Ber. d. chem. Ges. 21 (1888) 2777.

⁶⁾ Dobbie, Lauder u. Tinkler, Journ. Chem. Soc. London 83 (1903) 598, 85 (1904) 121, Zeitschr. f. physik. Chem., Ref. 50 (1905) 366.

⁷⁾ Whitney, Zeitschr. f. physik. Chem. 20 (1896) 50.

⁸⁾ Die frisch hergestellten Chromsulfatlösungen katalysieren das Methylazetat nicht. Sobald sie aber durch Erhitzen in die „modifizierte“ Form umgewandelt werden, was sich durch einen Farbumschlag von Violett in Grün zu erkennen gibt, erlangen die Lösungen damit die Fähigkeit, den Ester zu spalten. Die Untersuchung Whitneys hat ergeben, daß dabei aus zwei Molekülen des ursprünglichen Chromsulfats ein Molekül freie Schwefelsäure abgespalten wird.

⁹⁾ Walker u. Wood, Journ. Chem. Soc. London 83 (1903) 484.

um komplizierte Stoffgemische von saurem Charakter handelt, bei denen die direkte Titrierung mit Basen zwar die maximal abgebbare, nicht aber die in einem bestimmten Augenblick vorhandene Menge an freier Säure, d. h. an Wasserstoffionen, zu erkennen gibt.

Eine besondere praktische Bedeutung kommt dieser Methode daher für die Untersuchung des Magensaftes zu, für dessen verdauende Kraft der Wasserstoffionengehalt von großer Wichtigkeit ist.

Die Prüfung eines Magensaftes auf freie Säure mit Hilfe der Rohrzuckerinversion ist schon im Jahre 1874 von Laborde¹⁾ ausgeführt worden²⁾. In der Folge sind dann über die stattfindende Rohrzuckerinversion im Magen gegenteilige Ansichten geäußert worden, was auch nicht anders zu erwarten ist, da unter völlig ungleichen Bedingungen bei ganz verschiedenen Zeiten gearbeitet wurde. Leube³⁾ verfuhr z. B. in der Weise, daß er 7 Stunden nach der Mahlzeit 100 ccm einer 10—15 %igen Rohrzuckerlösung in den

¹⁾ Laborde, Gaz. méd. Paris 9, August 1874.

²⁾ Aus derselben Zeit stammt die Methylviolettprobe, welche in der Weise angestellt wird, daß man eine wäßrige Methylviolettlösung in einem Probierrohrchen sorgfältig mit ein paar Tropfen filtrierten Magensaftes überschichtet. Bildet sich dabei ein blauer Ring oder färbt sich die Lösung blau, so kann man auf das Vorhandensein einer genügenden Menge freier Salzsäure schließen. Dagegen gestattet ein negativer Ausfall des Versuchs nicht den gegenteiligen Schluß, da in jedem normalen wie auch pathologischen Magensaft genuine Eiweiße, Peptone, Amidosamen und Phosphate vorkommen, welche die Reaktion beeinträchtigen und unter Umständen ganz verhindern können. Nach Penzoldt u. Kost, Dissert., Erlangen 1887, soll der Nachweis freier Salzsäure mittels Methylvioletts erst nachdem die Magensaftprobe der Gerbsäurefällung (10 %ige Gerbsäurelösung) unterworfen worden ist, gelingen; doch mag hieran auch die alte, weniger feine Methodik die Schuld tragen; denn bei aziden Magensäften gehört ein Ausbleiben des Farbumschlages in Blau, den man an der Hand eines Kontrollgläschens mit der Methylviolettlösung nicht übersehen kann, zu den Seltenheiten. Immerhin ist die Methode nicht einwandfrei, da die freie Salzsäure nicht der einzige saure Bestandteil des Magensaftes ist, der die Reaktion zu geben vermag. Deshalb hat auch Sahli in der neuesten Auflage seines Lehrbuchs der klinischen Untersuchungsmethoden I, 6. Aufl. 1913, S. 589, diese Methode wie auch die Tropkolmprobe und die Dimethylamidobenzolreaktion als wenig brauchbar bezeichnet und einzig die Blaufärbung des Kongorots und die Günzburgerische Reaktion, bei der 1—2 Tropfen des aus 2 Teilen Phloroglucin, 1 Teil Vanillin und 80 Teilen Alkohol bestehenden Reagens in einem Porzellanschälchen mit wenigen Tropfen Magensaft erhitzt, bei positivem Ausfall Karmoisinrotfärbung geben, als zuverlässige Reaktionen auf freie Salzsäure empfohlen.

³⁾ Leube, Virchows Archiv 88 (1892) 222.

leeren Magen einfuhrte. Er konnte dann bei der nach einer halben Stunde herausgeheberten Flüssigkeit keinerlei Anzeichen einer stattgefundenen Inversion entdecken, wenn die betreffenden Personen gesund waren. Dagegen hatte die Versuchsflüssigkeit in den Fällen eine starke Reduktionsfähigkeit gegenüber Fehlingscher Lösung angenommen, wo es sich um Patienten mit einer Magenerweiterung handelte. Es soll diese Divergenz nach Leube jedoch nicht auf einer fehlenden Rohrzuckerinversion im gesunden Magen beruhen, sondern vielmehr auf einer gestörten Resorption des gebildeten Invertzuckers im kranken Magen, da sich der normale Magensaft *in vitro* als Inversionskräftig erwies¹⁾. Von F. A. Hoffmann²⁾ ist dann, auf die Anregung von Ostwald hin, eine Methode ausgearbeitet worden, welche die Geschwindigkeit der Rohrzuckerinversion zur quantitativen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration im Magensaft benutzt, und nicht lange nachher wurde von demselben Autor³⁾ die in ihrer Handhabung noch bequemere Methylazetat-katalyse demselben Zwecke dienstbar gemacht.

Hoffmann arbeitet nach folgendem Prinzip:

Ein Kolbchen wird mit dem zu prüfenden Magensaft und Rohrzucker oder Methylazetat, ein anderes Kolbchen mit derselben Quantität Rohrzucker bzw. Methylazetat und einer bestimmten Menge Salzsäure von bekanntem Gehalt bis zur Volumengleichheit beschickt. Beide Kolbchen werden dann einige Stunden bei gleicher Wärme gehalten, worauf der Grad der stattgefundenen Inversion des Rohrzuckers nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt wird⁴⁾.

Wurde Methylazetat verwendet, so läßt sich aus der Säurezunahme der beiden Vergleichsproben x und x_1 , die Säurekonzentration des Magensaftes berechnen auf Grund der beiden Gleichungen:

¹⁾ Die invertierende Kraft war etwas höher als diejenige einer Salzsäure von gleicher Azidität

²⁾ F. A. Hoffmann, Zentralbl. f. klin. Medizin 10 (1889) 793, 11 (1890) 521; Schmidt's Jahrb. 233 (1891) 268.

³⁾ Derselbe, Verhandl. d. 10. intern. med. Kongresses, Abt. 5 2 (1890) 201, Zeitschr. f. anal. Chem., Ref. 30 (1891) 392.

⁴⁾ Die ursprüngliche Zuckermenge A (siehe die Formel), welche gleich der Drehung ist, die der Zucker überhaupt durchlaufen kann, berechnet sich nach Hoffmann so, daß man die Anfangsdrehung mit 0,4416 für 0° multipliziert (da die Beobachtungstemperatur über 0° liegt, so muß man für jeden Grad 0,00506 von 0,4416 abziehen) und das Produkt zu der ursprünglichen Drehung hinzuzusaddieren. x ist die Differenz der Drehungszahlen zu Beginn und zu Ende des Versuches

1 für die Magensaftprobe:

$$Ct = \log \frac{A}{A-x},$$

2. für die Vergleichsprobe:

$$C_1 t = \log \frac{A}{A-x_1},$$

worin t die Zeit, A die maximale Essigsäuremenge, welche die verwendete Esterquantität zu liefern vermag, x und x_1 die in der Zeit t in den beiden Proben gebildete Menge Essigsäure und C und C_1 Konstanten bedeuten. A , x und x_1 werden durch Titrierung ermittelt. t ist in beiden Versuchen identisch. C und C_1 sind somit bestimmt und dadurch auch der Säuregehalt des Magensaftes, weil sich dieser zum Säuregehalt der verwendeten Salzsäure wie C zu C_1 verhält:

$$\frac{Ct}{C_1 t} = \frac{\log \frac{A}{A-x}}{\log \frac{A}{A-x_1}}$$

Da sich t gegen t hebt und man die natürlichen Logarithmen durch die Briggs'schen einsetzen kann¹⁾, so geht diese Gleichung über in:

$$\frac{C}{C_1} = \frac{\log A - \log (A-x)}{\log A - \log (A-x_1)}.$$

Diese Formel vereinfacht sich dann weiterhin noch dadurch, daß die zur Verwendung gelangende Säure bei der Untersuchungsflüssigkeit wie bei der Vergleichsprobe Salzsäure ist, was bedingt, daß die durch C angegebene Wirkung nur von der Salzsäuremenge abhängt.

Die Menge freier Salzsäure findet sich also aus der Proportion:

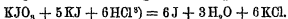
$$z : q = C_1 : C, \quad z = \frac{C_1 \cdot q}{C},$$

wo z die unbekannte Salzsäuremenge des verwendeten Magensaftes, q die bekannte Salzsäuremenge der Vergleichsprobe vorstellt. Der Salzgehalt kann höchstens einen Fehler von 1 % bedingen. Die außer der Salzsäure vorhandenen übrigen Säuren des Magensaftes kommen nicht in Betracht, da die Salzsäure über 100mal rascher katalysiert als diese.

Was die Genauigkeit der Hoffmannschen Methode anbelangt, so ist nur eine Stimme darüber, daß sich die freie Salzsäure so in exakter Weise bestimmen läßt. Erst in jüngster Zeit ist der Me-

¹⁾ Weil es sich um Verhältnisse handelt.

thode eine Konkurrentin in dem Sahli-Wezrumbaschen¹⁾ Verfahren der Wasserstoffionenbestimmung auf jodometrischem Wege erwachsen, ein Verfahren, das sich auf die von Mohr²⁾ angegebene Methode gründet, nach welcher aus einem Gemisch von Jodkalium und jodsaurem Kalium durch freie Wasserstoffionen eine deren Menge proportionale Jodquantität in Freiheit gesetzt wird, gemäß der Gleichung:



Eine andere Frage ist: Inwieweit bietet die Feststellung der freien Salzsäure, gleichviel auf welchem Wege, ein Maß für die verdauende Kraft eines Magensaftes? Hier gehen die Meinungen auseinander.

Hoffmann ist der Ansicht, daß die freie Salzsäure zugleich der „physiologisch wirksame“ Säureanteil ist. Dieser Auffassung sind jedoch Huppert und Kößler⁴⁾ entgegengetreten, indem sie den Nachweis erbringen, daß auch die an Eiweiß gebundene Salzsäure verdauend wirkt. Man wird also nach der Hoffmannschen Methode die physiologische Aktivität eines Magensaftes zu niedrig einschätzen.

Trotzdem die Berechtigung dieses Einwands nicht bestritten werden kann, wäre es doch ungerechtfertigt, aus diesem Grunde die Bedeutung der Hoffmannschen Methode für die klinische Magenuntersuchung zu unterschätzen. Jedenfalls gibt sie zum mindesten so wichtige Aufschlüsse wie die Bestimmung der Gesamtazidität des Magensaftes.

Es ließe sich daran denken, das Hoffmannsche Verfahren in der Weise zu ergänzen, daß man die Menge der an Eiweiß gebundenen Salzsäure ermittelt. Für die Albumosen und Peptone ist von Cohnheim das Salzsäurebindungsvermögen in der Weise bestimmt worden, daß er zu einer Albumoselösung von bekanntem Gehalt N Salzsäure von bekanntem Gehalt Q im Ueberschusse hinzusetzte und dann mit Hilfe der Hoffmannschen Methode die freie, von der betreffenden Albumose nicht mit Beschlag belegte Salzsäuremenge z bestimmte. Es ergab dann die Differenz zwischen der ursprünglich vorhandenen und der freien Säure nach dem Albumosezusatz die

¹⁾ Marie Wezrumba, Ueber eine prinzipiell neue (jodometrische) Methode zur Bestimmung der Säure des Magensaftes und ihre klinischen Vorteile, Inaug.-Dissert., Bern 1911.

²⁾ Mohr, Lehrb. d. chemisch-analytischen Titationsmethode, 8. Aufl 1896.

³⁾ Oder eine äquivalente Menge einer anderen Säure

⁴⁾ Huppert u. Kößler, Zeitschr. f. physiol. Chem. 17 (1898) 109

von der Albumose gebundene Salzsäurequantität = x. x in Prozenten ihres Gewichts ausgedrückt, berechnet sich aus der Gleichung:

$$\frac{N}{Q - z} = \frac{100^1)}{x}.$$

Zur Stunde muß nun freilich von einer solchen Ergänzung der Hoffmannschen Methode abgesehen werden, da allzuvielen, noch nicht genügend erforschte Faktoren komplizierend eingreifen. Vor allem ist kaum anzunehmen, daß die gesamte, von eiweißartigen Produkten gebundene Salzsäure eine verdauende Funktion besitzt. Eine solche kommt lediglich dem vom ungespaltenen oder partiell gespaltenen Eiweiß, nicht aber dem von den Endprodukten der Verdauung gebundenen Anteil zu. Auch ist wohl nicht allein das Salzsäurebindungsvermögen, sondern auch die verdauende Kraft, welche der gebundenen Salzsäure zukommt, eine mit der Natur der Zwischenprodukte der Eiweißverdauung wechselnde. Kernesfalls würde man demnach ohne eine genaue Kontrolle der chemischen Zusammensetzung einer Verdauungsflüssigkeit sichere Aufschlüsse über die physiologische Aktivität derselben erlangen können. Anhaltspunkte über die letztere, welche für die Praxis im allgemeinen hinreichend sind, vermag das Hoffmannsche Verfahren immerhin zu geben, wenn man den zu untersuchenden Magensaft unter bestimmten, sich möglichst gleichbleibenden Bedingungen in jedem einzelnen Falle gewinnt.

Außer für die Magendiagnostik im engeren Sinne, für welche Sahli die Hoffmannsche Methode geradezu als bahnbrechend betrachtet²⁾, wird man dieser ferner eine Zukunft dort in Aussicht stellen dürfen, wo es sich um Blutkrankheiten handelt, welche

¹⁾ Cohnheim führte seine Beobachtungen an einem Halbschattenpolarisationsapparat mit einer Rohrlänge von 100 mm und von 200 mm aus. Die Versuche stellte er folgendermaßen an: Er gab in ein Reagenzrohr 5 ccm einer 10%igen Rohrzuckerlösung und 5 ccm einer Salzsäurelösung von bekanntem Gehalt; in ein anderes Reagenzrohr kamen 5 ccm einer 10%igen Rohrzuckerlösung und 5 ccm einer Lösung von bekanntem Albumosen- und Salzsäuregehalt. Dann wurden beide Flüssigkeiten polarisiert, im Wasserbad 4 Stunden auf konstanter Temperatur erhalten und hierauf, um die Reaktion zu unterbrechen, in Eiswasser getaucht. Danach brachte Cohnheim die Röhrchen in einem großen Wassergefäß auf Zimmertemperatur und bestimmte die Drehung der Polarisationssebene von neuem.

²⁾ Auch Volbaidt hat schon lange auf die Bedeutung der Kenntnis der wahren Acidität des Magensaftes gegenüber der titrimetrisch bestimmten hingewiesen.

sich, wie vor allem die perniziöse Anämie, auf der Basis einer gestörten Salzsäuresekretion der Magenschleimhaut entwickeln¹⁾.

Zur Frage der Wasserstoffionenbestimmung im Blut.

Man kann hier die Frage aufwerfen, ob sich nicht die Hoffmannsche Methode direkt für Blutuntersuchungen eignen würde, ob dieselbe nicht hinreichend empfindlich wäre, um die minimale Konzentration freier Wasserstoffionen im Blute zu ermitteln.

Es würde dies möglich sein, wenn es statthaft wäre, das Blut bei Siedetemperatur der Untersuchung zu unterwerfen, da es W. A. Smith²⁾ und vorher schon Trevor³⁾ gelungen ist, 0,00000008 g Wasserstoffionen bei 100° nachzuweisen.

Eine Erhitzung des Blutes auf 100° verbietet sich jedoch bei seiner leichten Veränderlichkeit, ganz abgesehen von anderen Uebelständen, von selbst. Dagegen könnte man in Betracht ziehen, ob nicht die Bredig-Fränkelsche⁴⁾ Beschleunigung des Zerfalls des Diazoessigesters⁵⁾ durch Wasserstoffionen zu diesem Zweck herangezogen werden könnte, da die Empfindlichkeit des Diazoessigesterzerfalls gegenüber Säuren diejenige von Rohrzuckerinversion und Esterkatalyse bedeutend übertrifft⁶⁾. Für amphotere Elektrolyte ist die angegebene Methode schon von Cumming⁷⁾ in Anwendung gebracht worden. Auch für die Bestimmung von Wasserstoffionen bei

¹⁾ Auffassung von Sahli.

²⁾ W. A. Smith, Zeitschr. f. physik. Chem. 25 (1898) 144, 233.

³⁾ Trevor, Zeitschr. f. physik. Chem. 10 (1892) 321.

⁴⁾ Bredig u. Fränkel, Zeitschr. f. Elektrochem. 11 (1905) 457, 525. Fränkel, Zeitschr. f. physik. Chem. 60 (1907) 202 und Dissertation, Heidelberg 1905.

⁵⁾ Curtius, Ber. d. chem. Ges. 16 (1883) 2230, hat den Diazoessigester in Form eines gelben Oeles erhalten, als er eine konzentrierte wäßrige Lösung von salzsaurem Glykokollester mit Natriumnitrit versetzte.

⁶⁾ Der Empfindlichkeit der Reaktion ist immerhin dadurch eine Grenze gesetzt, daß besonders bei Temperaturerhöhung auch das Wasser allein den Diazoessigester nachweisbar zersetzt. Ueberhaupt zersetzt sich der Ester allmählich rascher oder langsamer beim Aufbewahren, wenn er nicht über Barythydiat gehalten wird, in welchem Falle er sehr lange unverändert bleibt. Die Selbstzersetzung besitzt nach Bredig und Fränkel den Charakter einer Autokatalyse, da sich spurenweise eine Säure bilden soll, welche den Zerfall beschleunigt [siehe auch Silberrad u. Smart Boy, Journ. Chem. Soc. London 89 (1906) 179; Chem. Zentralbl. 1906, I, 1337].

⁷⁾ Cumming, Zeitschr. f. physik. Chem. 57 (1907) 578.

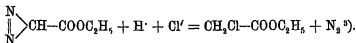
x die nach t Minuten umgesetzte Estermenge, pro Volumeneinheit durch die nach t Minuten entwickelte Stickstoffmenge gemessen. Es ist also bei konstanter Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit in jedem Moment proportional der gerade noch vorhandenen Konzentration des Diazoessigesters.

Die Geschwindigkeitskonstante des Diazoessigesterzerfalls ist der Konzentration der Wasserstoffionen proportional.

Trotzdem es also den Anschein haben könnte, daß sich bei der großen Empfindlichkeit der besprochenen Reaktion eine Anwendung derselben bei Blutuntersuchungen ermöglichen lassen wurde, und zwar in derselben Weise, welche Hoffmann für den Magensaft angegeben hat, so kommt doch ein Umstand hinzu, der die Ausführbarkeit mehr als fraglich macht. Bredig und Fränkel haben nämlich den Neutralsalzeinfluß bei dem Diazoessigesterzerfall studiert und dabei gefunden, daß es zu sog. „falschen Gleichgewichten“¹⁾ kommt, die durch ein vorzeitiges Sistieren der Reaktion charakterisiert sind.

Während z. B. einer quantitativen Diazoessigesterzersetzung 41 ccm Stickstoff entprochen hätten, kam die Reaktion schon nach Entwicklung von 15 ccm, 5 ccm und 3 ccm zum Stillstand, je nachdem Kaliumnitrat, Natriumsulfat oder Kochsalz zugegen waren.

Denn das Chlorion wird²⁾ mit dem Wasserstoffion in der von Bredig und Fränkel als Ursache der Störung erkannten Nebenreaktion verbraucht:

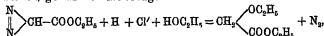


Wo das Wasserstoffion einer schwachen Säure entstammt, kann

¹⁾ Tammann, Zetschr. f. physiol. Chem. 16 (1892) 285; Zeitschr. f. physik. Chem. 18 (1895) 428, Stern, Ebenda 50 (1905) 525 und loc. cit. *Allg. Teil* im Kapitel: Definition und Gesetze der Katalyse.

²⁾ Resp. die anderen Anionen der betreffenden Salze.

³⁾ Auch das Anion des Alkohols OC_2H_5 kann mit dem Wasserstoffion des Alkohols in absolut alkoholischer Lösung in einer analogen Nebenreaktion verbraucht werden, gemäß der Gleichung:



wie dies schon Curtius, Ber. d. chem. Ges. 16, 2230, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 38 (1888) 424, nachgewiesen hat. Es steht wohl damit im Zusammenhang, daß Alkoholzusatz eine Beschleunigung der Nebenreaktion bedingt (vgl. *Allg. Teil* das Kapitel: Definition und Gesetze der Katalyse, S. 189–194). Wasser wirkt auf die genannte Reaktion stark verzögernd (siehe im Kapitel: Katalyse durch Wasser, S. 19 u. 20).

zwar durch Nachdissoziation das verbrauchte H^+ immer wieder ersetzt werden¹⁾, so daß es bei gleicher oder geringerer Chlorionenkonzentration, als der Säurekonzentration entspricht, zu einem quantitativen Diazoessigesterzerfall kommt. Nichtsdestoweniger erkennt man aber den Eintritt der Nebenreaktion und zwar am stärksten beim Kochsalz an dem Fallen der Konstanten. Aus dem Gesagten ist ersichtlich, daß für die Verhältnisse, wie sie beim Blut vorliegen, in welchem ja gerade das am meisten störende Salz, das Kochsalz, in nicht viel geringerer als 1%iger Lösung zugegen ist, die Bredig-Fränkelsche Wasserstoffionenbestimmungsmethode nicht in Anwendung kommen kann. Daß die Methode in anderen Fällen auch dem Biologen wertvolle Dienste zu leisten vermag, steht dagegen außer allem Zweifel. So hat van Dam²⁾ auf diesem Wege die Bindung von Milchsäure durch Kasein verfolgt.

b) Weitere Anwendungen der Rohrzuckerinversion.

Den bisher besprochenen Fällen, wo die invertierende Säure Gegenstand der Untersuchung war, stehen die Anwendungen der Rohrzuckerinversion gegenüber, wo die Säure nur das Mittel zum Zweck darstellt. Das Untersuchungsobjekt repräsentiert der Rohrzucker, der durch seine Aufspaltung der Bestimmung zugänglich wird.

Die Ermittlung des Rohrzuckers.

Die beiden markantesten Eigenschaften der Zucker, ihre optische Aktivität und ihr an die Gegenwart der Aldehydgruppe geknüpftes Reduktionsvermögen, sind von der analytischen Chemie zur Ermittlung von Zuckern herangezogen worden. Im vorliegenden Fall handelt es sich um den Uebergang einer rechtsdrehenden Biose, die infolge der Maskierung ihrer Aldehydgruppe kein Reduktionsvermögen zeigt, in das Gemisch zweier reduzierender Hexosen, deren kombinierte Wirkung auf den polarisierten Lichtstrahl einer Linksdrehung entspricht.

a) Das optische Verfahren. Wenn in einer Flüssigkeit als einziger aktiver Körper der Rohrzucker enthalten ist, so erfolgt seine

¹⁾ Es geschieht dann also das gleiche wie bei der Titration schwacher Säuren mit Basen, wobei die maximal abgebbare, nicht die im Moment disponible H^+ -Menge die Acidität angibt.

²⁾ van Dam, Chemisch Weekblad 7 (1910) 1013.

Bestimmung bekanntlich durch einfache Polarisation der Lösung. Sobald aber andere optisch aktive Körper neben Rohrzucker zugegen sind, ist natürlich die gefundene Drehung als Summationswert aller Rechts- und Linksdrehungen der vorhandenen Zucker kein Maß mehr für den Rohrzuckergehalt. Doch läßt sich auch in einem solchen Fall die Gehaltsbestimmung des Rohrzuckers auf polarimetrischem Wege ausführen, wenn man nach dem Vorschlage von Clerget¹⁾ die zu analysierende Lösung einmal direkt polarisiert, dann mit Salzsäure erhitzt²⁾ und die invertierte Lösung von neuem polarisiert.

Aus der Differenz der vor und nach der Inversion beobachteten Drehungen läßt sich der Rohrzuckergehalt berechnen³⁾, vorausgesetzt,

¹⁾ Clerget, Ann. Chim. phys. [3] 26 (1849) 175.

²⁾ Siehe Landolt, Auszug aus den Berichten über die chemischen Analysen, welche bei den auf Veranlassung des Kgl. Preuß. Ministeriums für Handel usw. im Herbst (1866) zu Köln angestellten Raffinerungsversuchen mit Rüben- und Rohrzucker ausgeführt worden sind, Verhandlungen des Vereins für Gewerbefleiß in Preußen (1867), siehe auch Zeitschr. f. anal. Chem. 7 (1868) 1; Zeitschr. f. angew. Chem. (1888) 114.

³⁾ Es sei D = die gefundene Drehung bei der ersten Polarisation
 D_i = die Drehung nach der Inversion. Zu diesen Werten tragen im einzelnen bei.

R = die Drehung des Rohrzuckers.

J = die Drehung des ursprünglich vorhandenen Invertzuckers.

G = die Drehung sämtlicher anderer rechtsdrehender Substanzen.

H = die Drehung der sämtlichen anderen linksdrehenden Körper,

und i = die Drehung des aus dem Rohrzucker entstandenen Invertzuckers.

Demnach ist die ursprünglich gefundene Drehung und die nach der Inversion gefundene Drehung $D = R + G - J - H$

$$D_i = G - J - H + i$$

$$\text{Differenz } D - D_i = R + i.$$

Da alle anderen in D und D_i enthaltenen Werte unverändert bleiben, muß die Differenz der beiden beobachteten Drehungen gleich der Differenz von R und $-i$ (d. h. $R + i$) sein.

Nun hat Clerget gezeigt, daß eine Lösung von 16,35 g reinen Zuckers in 100 ccm, welche bei direkter Polarisation 100° nach rechts (+) ablenkt, nach der Inversion bei 0° C die Polarisationsebene um 44° nach links (-) dreht, so daß also eine Drehungsverminderung von 144° stattgefunden hat.

R verhält sich demnach zu $R + i = 100 : 144$,
 und da $R + i = D - D_i$,

ist, so besteht die Beziehung $R \cdot (D - D_i) = 100 : 144$

Nach R aufgelöst, folgt daraus.

$$R = 100 \frac{(D - D_i)}{144}$$

bzw. für die Polarisationstemperatur t° .

daß die Inversion unter solchen Bedingungen vor sich geht, daß allein der Rohrzucker eine Aenderung seines Drehungsvermögens erleidet¹⁾, was durchaus nicht immer der Fall ist. So versagt die Methode bei

$$R = \frac{(D - D_0)}{144 - \frac{t}{2}},$$

da jedem Grad Temperaturerhöhung eine Drehungsabnahme von $\frac{1}{2}$ Teilstrich entspricht.

Siehe weitere Literatur über Clerget's Methode: Hammerschmidt, Zeitschr. f. Zuckerindustrie 40 465, 41 185; Zulkowsky, Ber. d. österreichischen Gesellschaft z. Förderung d. chem. Ind. 3 (1883); Harperath, Chem.-Ztg 10 (1886) 272; Aulard, Bull. Soc. Chim. de Belgique 6, 82, Deltou, Ebenda 7, 179; Casamajor, Chem. News 44 (1881) 218, 45 (1882) 150, King, Ebenda 48 (1883) 229; Jungfleisch u. Grimbert, Compt. rend. 109 (1889) 867; Herzfeld, Zeitschr. d. Vereins f. d. Rübenzuckerind. d. Deutschen Reichs 40, 205, 263, 42, 162; vgl. auch Herzfeld, Zeitschr. f. Zuckerindustrie 37 (1888) 906, 38 (1889) 680, 683, 699, 40 (1891) 52, 265; Deutsche Zuckerind. 13 (1888) 70; Reichhardt u. Bittmann, Zeitschr. d. Vereins f. d. Rübenzuckerind. (1882) 764; Tucker, Chem. News 45 (1882) 86; Owen, Journ. of Ind. and Engin. Chem. 3 (1911) 81; Creydt, Deutsche Zuckerind. 13 (1888) 582, Jahresber. d. Chem. 1887, 941; Burkhard, Neue Zeitschr. f. Zuckerind. 14 (1885) 176; Preuß, Zeitschr. f. Zuckerind. 38 (1889) 722

¹⁾ Unter allen Umständen hängt bei Rohrzuckerbestimmungen in Gegenwart von anderen Zuckern sehr viel ab von dem Grad der Anpassung einer Inversionsmethode an die Natur der in einem Reaktionsgemisch vorhandenen Zucker. Es ist das Verdienst von Nicol, Zeitschr. f. anal. Chem. 14 (1875) 177, die zu seiner Zeit gebräuchlichen Inversionsverfahren, z. B. dasjenige von Gentile, Dinglers polyt. Journ. 152 (1859) 68, überprüft und genau die Zeit, die Temperatur und die Säuremenge bestimmt zu haben, welche der Rohrzucker zu seiner vollständigen Ueberführung in Invertzucker bedarf. Er zeigte, daß die Dauer der Einwirkung oder die Verdünnung und Säuremenge mit der zu invertierenden Zuckermenge im Verhältnis steigen muß. Die Temperatur darf bei geringer Salzsäurekonzentration und kurzer Einwirkung nicht zu niedrig sein, bei 54—55° und 10 Minuten Kochdauer fand Nicol nur 19,58 % invertiert. Dagegen bewerkstelligte Bornträger, Zeitschr. f. angew. Chem. (1892) 835, die vollständige Inversion des Rohrzuckers auch in der Kälte, wenn er der wäßrigen Lösung $\frac{1}{10}$ Volumen starker Salzsäure (spez. Gew. 1,188) zusetzte und damit über Nacht stehen ließ. Auch empfiehlt der letztere am meisten die Vorschrift von Herzfeld (loc. cit.). Entgegen Reichhardt u. Bittmann's Auffassung, Zeitschr. d. Vereins f. d. Rübenzuckerind. (1882) 764; Jahresber. d. Chem. 1882, 789, Zeitschrift f. anal. Chem. 22 (1883) 588, hat Bornträger beobachtet, daß es für die Polarisation von Einfluß ist, ob man die invertierte Zuckerlösung direkt oder erst nach dem Neutralisieren auf ein bestimmtes Volumen bringt und polarisiert. Die verdünnte, neutralisierte Lösung dreht viel stärker als die verdünnte saure.

An dieser Stelle möge auch erwähnt sein, daß Wohl, Zeitschr. f. Zuckerind. 38 (1889) 763, konstatiert hat, daß bei der Inversion sowohl die Wassermenge als die Säuremenge im Verhältnis zu der Zuckerquantität von Einfluß ist. Nimmt

der Analyse von Sirupen und Melassen, welche in merklicher Menge Salze von optisch aktiven organischen Säuren enthalten, denn die Salzsäure setzt daraus die Säuren in Freiheit und ändert damit das Rotationsvermögen der Lösung.

b) Das chemische Verfahren. Dasselbe beruht, wie schon erwähnt, darauf, daß Rohrzucker ein Reduktionsvermögen gegenüber alkalischer Kupferlösung nicht besitzt, wohl aber die durch Inversion in ihre Komponenten, in Glukose und Lävulose, aufgespaltene Saccharose. Bestimmt man also das Reduktionsvermögen der unveränderten Lösung, so ist dieses ein Maß für den ursprünglichen Invertzucker-gehalt der Flüssigkeit. Hierauf wird geradeso, wie es auch dem Gang der indirekten polarimetrischen Analyse entspricht, die Lösung invertiert und das Reduktionsvermögen von neuem bestimmt. Die Zunahme desselben entspricht dem Rohrzucker-gehalt¹⁾.

der Zuckergehalt ab, so macht sich die Wirkung der Verdünnung weit mehr fühlbar als die Wirkung der relativen Zunahme der Salzsäure.

Die heute noch in der Praxis am meisten gebräuchliche Inversionsvorschrift, die sich auch in der Chemisch-technischen Analyse von Post-Neumann (Braunschweig) 2 (1909) 249, angegeben findet, ist diejenige von Herzfeld, Zeitschr. f. Zuckerind. 38 (1898) 699, nach welcher 13,0 g ($\frac{1}{10}$ Normalgewicht) Substanz mit 75 ccm Wasser in ein geeichtes 100 ccm-Kölbchen verbracht werden. Der Lösung werden 5 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,188 zugesetzt, umgeschwenkt und das Kölbchen in ein auf 70° C erhitztes Wasserbad bis zum Halsansatz eingetaucht. Nachdem das Reaktionsgemisch die Temperatur des Bades angenommen hat, wofür 2,5—5 Minuten eiforderlich sind, wird es während weiterer 5 Minuten auf der nämlichen Temperatur (67—70°) gehalten, dann rasch durch Einstellen in kaltes Wasser auf 20° abgekühlt und der Kolbenninhalt auf 100 ccm aufgefüllt, gemischt, filtriert und das Filtrat (eventuell nach der Reinigung mit Knochenkohle) zur optischen oder chemischen Bestimmung des Invertzuckers verwendet.

Den angegebenen analytischen Inversionsverfahren können jene an die Seite gestellt werden, welche zur Darstellung von Traubenzucker und Fruchtzucker aus dem Rohrzucker ausgearbeitet worden sind. Nach Schwarz, Polyt. Notizbl. (1872) 388, erhält man die Dextrose, wenn man zu Rohrzucker 80%igen Weingeist mit etwas Salzsäure setzt. Der Rohrzucker geht allmählich in Lösung und es scheidet sich chemisch reiner Traubenzucker aus. Zur Darstellung reiner Lävulose erhitzt Girard, Bull. Soc. Chim. Paris [Nouv. Ser.] 33 (1890) 146, die mit etwas Salzsäure versetzte Rohrzuckerlösung auf 60°, kühlt dann bei 12% Invertzucker auf -5° ab und versetzt mit Kalk. Siehe weitere Literatur über Inversionsmethoden für den Rohrzucker. Biot, Compt. rend. 15 (1842) 528, 17 (1843) 7551, loc. cit. historische Einleitung, Allg. Teil; Roß, Journ. of anal. and applied Chem. 6; Løys, Journ. Pharm. Chim. [6] 4 (1896) 488; Girard, Compt. rend. 83 (1876) 196, v. Lippmann, Ber. d. chem. Ges. 34 (1901) 8747.

¹⁾ Eine Kombination der optischen und der chemischen Methode haben

Von den zahlreichen alten und neuen Anwendungen der Inversionsmethode zum Zweck der Rohrzuckerbestimmung in den verschiedensten Materialien¹⁾ seien zwei in der Praxis des modernen Analytikers häufig vorkommende herausgegriffen.

schon Apjohn, Chem News 21 (1870) 86, und Dupré, Ebenda 21 (1870) 97, zur Bestimmung mehrerer Zucker in den Suppen in Anwendung gebracht

¹⁾ Ueber die Rohrzuckerbestimmung in Rübensaft, bei dem aus irgend einem Grunde das Resultat der direkten polarimetrischen Bestimmung nicht hinreichend ist, siehe König, Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, 1911, S. 487; vgl. auch schon Riche u. Bardy, Untersuchung über die technische Analyse des Rohrzuckers, Dinglers polyt Journ 221 (1876) 466.

Ueber die Rohrzuckerbestimmung in Melasseprodukten siehe die deutsche amtliche Anweisung [Zeitschr. f. anal. Chem. 32 (1893) A.V. und E. 1 bzw. 15, Mayrhofer, Ebenda 35 (1896) 624; Fühling u. Schulz, Anleitung zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien, Braunschweig, König, loc. cit 1911, S. 310]. Ueber Invertzuckerbestimmung neben Rohrzucker nach Cleigiet siehe Gantenberg, Chem.-Ztg. 11 (1887) 958.

Meißl, Zeitschr. d. Vereins f. d. Rubenzuckerind. (1879) 1084, hat darauf hingewiesen, daß bei der Invertzuckerbestimmung in Gegenwart von Rohrzucker bei Gegenwart von überschüssiger Kupferlösung eine Mehrausscheidung von Kupferoxydul verursacht wird, so daß die Einführung von Korrektions Tabellen [(Herzfeld), Wein, Allg. Brauer- u. Hopfen-Ztg. 30, 527] notwendig ist. Dagegen läßt sich durch Vermeiden eines Ueberschusses von Kupferlösung, wie es Soxhlets Titrimethode vorschreibt, dieser Uebelstand umgehen. Die gewichtsanalytische Bestimmung nach Maercker, Zeitschr. f. anal. Chem. 18 (1879) 349 20 (1881) 433, 22 (1883) 448, muß demgegenüber der Korrektur unterworfen werden. Siehe ferner Dannmüller, Zeitschr. f. Zuckerind. 38 (1889) 742, 751, Heiles, Böhmische Zeitschr. f. Zuckerind. 13 (1888/89) 559, vgl. Chem.-Ztg., Rep. 13 (1889) 283, Strohmer u. Cech, Oesterr. Zeitschr. f. Zuckerind. 17 (1879) 747.

Ueber die Rohrzuckerbestimmung in einer Transparenteife, der an Stelle von Glyzerin eine gewisse Menge Rohrzucker zugesetzt wurde, siehe Freyer Oesterr. Chem.-Ztg. 3 (1879) 25.

Ueber die Rohrzuckerbestimmung in gezuckerten Früchten, Fruchtäften und Obstkonserven: Schmidt, Arbeiten aus dem Kaiserl. Gesundheitsamt 19 (1903) 337, Grünhut, Zeitschr. f. anal. Chem., Ref. 45 (1906) 359 ff; Vorschrift des Bundesrats über Rohrzuckergehaltsbestimmung in Früchten, Zucker- ausfuhrungsbestimmungen, Zentralbl. f. d. Deutsche Reich (1901) 287, Rathgen, Ueber die Bestimmung des Rohrzuckergehaltes von Likören, Konditoreiwaren und Schokolade siehe Landolt, Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss. (1887) 980; Ausfuhrungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetz vom 31. Mai 1891; Mayrhofer, Forschungsberichte über Lebensmittel usw. 2 (1895) 75; über die Rohrzuckerbestimmung in Trocken- und Zuckerschnitzeln: Strohmer u. Fallada, Oesterr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. (1907) Heft 2.

Die Bestimmung des Rohrzuckers im Wein¹⁾.

Die Aussicht, Rohrzucker in einem damit versetzten Wein aufzufinden, ist namentlich in noch nicht ausgebautem Wein²⁾ um so größer, je kürzer die Zeit ist, welche zwischen dem Untersuchungstermin und dem Termin verstrichen ist, an welchem der zu analysierende Wein den Zusatz erhielt. Denn außer der Invertase (Müller-Thurgau, loc. cit.) ist, wie Omeis³⁾ konstatierte, die freie Säure im Wein, wie auch der Weinstein, imstande, Rohrzucker bei gewöhnlicher Temperatur zu invertieren. Auch Neubauer⁴⁾ erwähnte schon, daß der Rohrzucker vor der Gärung in Invertzucker übergeht⁵⁾, und kürzlich hat Schaffer⁶⁾ die beiden die Inversion bedingenden Faktoren⁷⁾: Invertase und Säuren durch einfache Dialyse des Weines voneinander geschieden. Im dialysierten Wein beobachtete Rohrzuckerspaltung fällt gänzlich zu Lasten der Invertase, deren Bestimmung Schaffer zur Beurteilung gallusierter Weine mit heranzuziehen versucht hat. Welchem Umstand aber auch die Inversion zuzuschreiben ist, jedenfalls empfiehlt es sich, die Rohrzuckerbestimmung nur im Zusammenhang mit der Invertzuckerbestimmung zur Beurteilung von Verfälschungen heranzuziehen.

Nach der „amtlichen Anleitung zur chemischen Untersuchung des Weines“⁸⁾ aus dem Jahre 1896 wird der Rohrzucker in der Weise bestimmt, daß man den Wein soweit verdünnt, daß er höchstens 1 % Zucker enthält⁹⁾, nachdem neutralisiert worden ist. Auch muß der Alkohol zuvor entfernt werden, der schon in den im Wein vorkommenden Mengen inversionsverlangsamend wirkt¹⁰⁾, so daß die Inversion innerhalb der von den Inversionsvorschriften angegebenen Zeit un-

¹⁾ Siehe auch Rosenthaler, Der Nachweis organischer Verbindungen, Bd. XXX/XX der Sammlung: Die chemische Analyse, Stuttgart 1914, S. 216.

²⁾ Müller-Thurgau, Landwirtsch. Jahrbücher (1885) 795; Haas, Weinlaube (1879) 147.

³⁾ Omeis, Inaug.-Dissert., Erlangen 1889, siehe auch Müller-Thurgau, loc. cit. Fußnote 2, diese Seite.

⁴⁾ Neubauer, Zeitschr. f. anal. Chem. 15 (1876) 188, 16 (1877) 201

⁵⁾ Ueber die Bestimmung des Rohrzuckers in Pflanzen mit Hilfe der Inversion siehe Bourquelot, Compt. rend. 33 (1901) II, 690.

⁶⁾ Schaffer, Mitteil. a. d. Gebiete d. Lebensmitteluntersuch. u. Hyg. 2 (1911) 36.

⁷⁾ Da Säuren die Invertase schädigen, so könnte hier der Fall eintreten, wo der Mischeffekt der beiden positiven Katalysatoren der Rohrzuckerspaltung geringer ist als der Effekt der einen Komponente (Invertase) allein.

⁸⁾ Amtliche Anleitung zur chemischen Untersuchung des Weines, Zeitschr. f. angew. Chem. (1896) 498, 502, 508.

⁹⁾ In 100 ccm dieser verdünnten Lösung sollen vor dem Auffallen 8 Tropfen gesättigter Sodalaugung enthalten sein, um die Phosphate auszuscheiden, die sonst in der Seignettesalzlösung ausfallen und mit dem Kupferoxydul zur Wägung kommen würden.

¹⁰⁾ Auf diese Inversionsverlangsamung hat Omeis (loc. cit. S. 38) in seiner Arbeit aufmerksam gemacht.

vollständig sein kann. Nach dem Salzsäurezusatz wird das Reaktionsgemisch $\frac{1}{2}$ Stunde im siedenden Wasserbad eintzt¹⁾ Bionträger²⁾ hat nach einer eingehenden Prüfung der in Frage kommenden Vorschriften für die Rohrzuckerbestimmung im Wein auf optischem Wege empfohlen, mit $\frac{1}{10}$ Volumen Salzsäure vom spez. Gew. 1,1 in der Weise die Inversion zu vollziehen, daß man das Kölbchen mit der Mischung in ein auf 70° erwärmtes Wasserbad stellt und es darin 20 Minuten sich selbst überläßt. Durch Nachwärmen des Wasserbades sorgt man dafür, daß die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht unter 67° sinkt. Hierbei wird nahezu die maximale Linksdrehung, welche die Saccharose durch Ueberführung in Invertzucker zu geben vermag, und das theoretische Reduktionsvermögen erzielt. Wenn es sich um Zuckerspuren handelt, so kann man zur Sicherheit außerdem das Reduktionsvermögen der Probe vor und nach der Inversion bestimmen. Zieht man es überhaupt vor, die quantitative Zuckerbestimmung mittels Fehling'scher Lösung im Sinne der Angaben von Soxhlet auszuführen³⁾, so empfiehlt

¹⁾ Kulisch, Landwirtsch. Jahrbücher (1890) 109, (1892) 427; Zeitschr. f. angew. Chem. (1897) 45, macht darauf aufmerksam, daß die Salzsäuremengen bei diesem und anderen Verfahren, so demjenigen von Hilger, das Barth, Forschungsber. 3 (1896) 20 [siehe ferner Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 37 (1898) 228, v. Raumer, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. (1898) 49; Beschlüsse der freien Vereinigung bayrischer Vertreter d. angew. Chem. auf ihrer 16. Versammlung in Landshut (1898); Neubauer, Zeitschr. f. anal. Chem. 17 (1878) 321] ebenfalls vertritt, zu knapp bemessen ist, da ein Teil derselben durch die organischen Salze gebunden wird, und er warnt deshalb bei der Weinanalyse sowohl als bei der Analyse von Fruchtsäften davor, die bei reinen Rohrzuckerlösungen festgestellten Werte auf Pflanzenwerte zu übertragen. Kulisch, Zeitschr. f. angew. Chem. (1897) 205, gibt mit Rücksicht hierauf die Vorschrift, bei unverdünnten Weinen 1 cem 25%ige Salzsäure auf 50 cem Flüssigkeit zu nehmen. Auch empfiehlt er, die Salzsäure durch Oxalsäure zu ersetzen, da diese die optischen Eigenschaften der übrigen Zucker nicht verändern soll. Herzfeld u. Krone, Zeitschr. f. Zuckerind. 41, 689, haben demgegenüber jedoch bei der Oxalsäureinversion nie dieselbe Linksdrehung der Lösung erhalten und bei längerer Einwirkung eine Zerstörung von Invertzucker konstatiert.

²⁾ Bionträger, Zeitschr. f. angew. Chem. (1891) 840; Zeitschr. f. anal. Chem. 36 (1897) 767, 87 (1898) 145.

³⁾ Es ist bei Rohrzuckerbestimmungen in Gegenwart von Invertzucker darauf zu achten, daß bei direkter Reduktion die Bedingungen so gewählt werden, daß dabei der Rohrzucker nicht eine solche Veränderung erleidet, die ihn befähigt, selbst auf alkalische Kupferlösung einzuwirken, wodurch der Invertzuckergehalt zu ungunsten des Rohrzuckers zu hoch gefunden würde. Es muß daher in erster Linie eine saure Reaktion der Lösung vermieden werden, worauf v. Fellenberg, Mitteil. a. d. Gebiete d. Lebensmitteluntersuch. u. Hyg. 4 (1913) 242, ebenso nachdrücklich hingewiesen hat, wie auf die Schädlichkeit einer alkalischen Reaktion, da nach den Ausführungen im vorigen Kapitel die Untersuchungen von Lobry de Bruyn u. van Eckenstein, Ber. d. chem. Ges. 28 (1895) 3079 u. Jolles, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 20 (1910) 681 und loc. cit., die Zerstörung sämtlicher Zuckerarten, außer Rohrzucker und Raffinose, durch Basen erwiesen haben. v. Fellenberg betont dabei, daß die Verwendung des

es sich nach Bornträger¹⁾, bei Anwendung der nämlichen Salzsäurekonzentration die Inversionsgemische über Nacht in der Kälte stehen zu lassen²⁾.

Die Bestimmung des Rohrzuckers in kondensierter Milch neben Milchzucker.

In diesem Fall läuft die Untersuchung ebenfalls auf den Vergleich der fraglichen Probe vor und nach der Inversion hinaus und es kann auch hier dieser Vergleich auf optischem Wege geschehen oder aber auf chemischem, mit Hilfe der Reduktion einer alkalischen Kupferlösung. Sowohl die optische wie die chemische Methode hat zur Voraussetzung, daß die Inversionsbedingungen so gewählt werden, daß bei vollständiger Ueberführung des Rohrzuckers in Invertzucker eine Veränderung des Milchzuckers nicht stattfindet. Glücklicherweise sind nun die Verhältnisse, unter denen Milchzucker und Traubenzucker hydrolysiert werden, sehr ungleiche. Rodewald³⁾ hat gezeigt, daß der Milchzucker zu seiner Inversion, deren Ausführung Fehling⁴⁾ vor der Titrierung mit Kupferlösung empfiehlt, ein 1¹/₂stündiges Kochen mit 50% 4%iger Schwefelsäure bedarf⁵⁾. Der Bedingung, bei vollständiger Rohrzuckerinversion den Milchzucker intakt zu erhalten, kann daher ohne Schwierigkeit in verschiedener Weise Genüge geleistet werden. Vorzüglich eignet sich als invertierendes Agens die Zitronensäure⁶⁾. Die Zitronensäuremethode besitzt nur einen Nachteil, auf welchen Gilt-

Blessings zur Klärung nicht angängig ist [siehe auch Reichardt u. Bittmann, Zeitschr. f. anal. Chem., Ref. 22 (1883) 584] und empfiehlt bei den Zuckerbestimmungen, die er nach Allihn ausführt, möglichst schwach alkalische Lösungen.

¹⁾ Bornträger, Zeitschr. d. Vereins f. d. Rubenzuckerind. d. deutschen Reiches (1890) 282; Zeitschr. f. angew. Chem. (1894) 588, Chem. Rundschau (1896) 41.

²⁾ Der Zucker wird nach Bornträgers Vorschlag bei Wein wie bei Most auf Invertzucker und nicht auf Dextrose berechnet, siehe auch Derselbe, Zeitschrift f. angew. Chem. (1889) 477, 538, (1892) 358, (1897) 155; Zeitschr. f. anal. Chem. (1895) 19.

³⁾ Rodewald, Inaug.-Dissert., Göttingen 1879.

⁴⁾ Fehling, Ann. Chem. Pharm. 106 (1858) 75.

⁵⁾ Hierbei erlangt der Milchzucker das nämliche Reduktionsvermögen wie der Invertzucker.

⁶⁾ Von den drei Säuren, Zitronensäure, Wein- und Oxalsäure, soll nach Gillot, Bull. l'Assoc. Belge Chim. 13, 30, 119, die erstgenannte die schwächste, die letztgenannte die stärkste invertierende Wirkung auf Rohrzucker ausüben. Wenn sich diese Beobachtung bestätigt, so darf man die Frage aufwerfen, ob es nicht ratsam wäre, die besprochene Zitronensäureinversionsmethode nachzuprüfen, da für die nach Gillot stärker wirksame Oxalsäure von Heitzfeld und Krone (loc. cit.) eine unvollständige Rohrzuckerinversion wahrscheinlich gemacht worden ist. Vorläufig besteht jedoch kein Grund, die vollständige Rohrzuckerinversion durch Zitronensäure in Zweifel zu ziehen, wenigstens bei den hier in Betracht kommenden Mengenverhältnissen des Rohrzuckers. Daß Essigsäure, Äpfelsäure, Weinsäure und saures Kaliumtartrat schon in der Kälte den

hut und Riiber¹⁾ hingewiesen haben, und dieser Nachteil ist der Mangel an Erfahrung, welcher bezüglich des Einflusses besteht, den die Zitronensäure auf das spezifische Drehungsvermögen des entstehenden Invertzuckers ausübt. Für die Salzsäure existiert ein solcher Einwand nicht, da ihr Einfluß genau bekannt ist und in Rechnung gezogen wird. Es fragt sich daher, ob es nicht auch mittels Salzsäure möglich sei, die Rohrzuckerinversion in solcher Weise durchzuführen, daß kein Milchsucker angegriffen wird. Wie Grünhut und Riiber hervorheben, gelingt dies bei Anwendung der Salzsäureinversion²⁾ in Form der sog. Zöllvorschrift³⁾, und es ist dieses Verfahren auch durch die deutsche Bundesratsverordnung über die Untersuchung kondensierter Milch vorgeschrieben worden⁴⁾. Der

Rohrzucker invertieren, zeigte die vergleichende Untersuchung von Omeis (loc. cit.), welcher auch die Bedeutung der Quantität und Qualität der fraglichen Säure für die Dauer der Inversion betont. Stokes u. Bodmer, *Analyst* 10 (1885) 62, *Chem. News* 51 (1885) 198, schlagen vor, die Zitronensäure in 2%iger Lösung anzuwenden und die fragliche Probe 7–10 Minuten damit zu kochen. Nach Jones, *Analyst* 14 (1889) 81 und Blythe, *Ebenda* 20 (1895) 121, ist eine vollständige Rohrzuckerinversion auch noch bei Konzentrationen von 1,6%, ja sogar von 1% zu erzielen. Auch Dowdard, *Proc. Soc. Chem. London* (1898/99) Nr. 202, empfiehlt die Zitronensäureinversion zur Bestimmung von Rohrzucker in Gegenwart von Milchsucker, und zwar benutzt dieser Autor bei derartigen Analysen die Drehungsdifferenz vor und nach der Inversion. Ebenso hat Harrison, *Analyst* 29 (1904) 248, mit 2%iger Zitronensäure bei einer 20 Minuten dauernden Erhitzung im kochenden Wasserbad befriedigende Resultate erzielt.

¹⁾ Grünhut u. S. H. R. Riiber, *Zeitschr. f. anal. Chem.* 39 (1900) 19; siehe auch S. H. R. Riiber u. C. N. Riiber, *Ebenda* 40 (1901) 97, in welcher letzterer Arbeit die Kombination der Zitronensäureinversion mit dem Reduktionsverfahren beschrieben wird, die bei Anwendung einer Korrektur brauchbare Werte lieferte.

²⁾ Milchsucker kann weder durch 0,3%ige Salzsäure noch durch das Pepsin-Salzsäuregemisch des künstlichen Magensaftes [Abbot, *Zeitschr. f. Biol.* 28 (1891) 279] noch durch Trypsin gespalten werden [Droop-Richmond, *Analyst* 17 (1892) 222]. Dagegen findet sich nach Weinland, *Habilitationschrift*, München 1899, im Dünndarm der Säuglinge die milchsuckerspaltende Laktase, welche mit dem ganzen oder partiellen Fortfall der Milchnahrung verschwindet.

³⁾ *Zeitschr. f. anal. Chem.* 32 (1893) 9

⁴⁾ Nach den Ausführungsbestimmungen zum Zuckersteuergesetz [Zentralbl. f. d. Deutsche Reich, 1903, S. 284, 1906, S. 947; *Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm.* 6 (1903) 1082] wird gleichfalls der Rohrzucker in der kondensierten Milch gemäß den bei Teichert, *Methoden zur Untersuchung von Milch und Molkeerzeugnissen*, Stuttgart 1909, S. 196, Bd. VIII/IX der Sammlung: Die chemische Analyse, gemachten Angaben bestimmt; vgl. ferner König, *Untersuch. landwirtschaftl. u. gewerbli. wichtiger Stoffe*, 4. Aufl. 1911, S. 602. Grünhut und Riiber schließen eine Störung durch Multirotation in der Weise aus, daß sie die kondensierte Milch mit siedendem Wasser übergießen und die Lösung erkalten lassen. Ferner weisen sie auf die Wichtigkeit des Umstandes hin, daß vor und

Salzsäureinversion hat sich ferner in jüngerer Zeit v. Fellenberg¹⁾ zu dem nämlichen Zweck bedient. In Abänderung der analogen aber weniger genauen älteren Methoden²⁾ empfiehlt er, 50 ccm des Filtrates³⁾ mit 1 ccm normaler Salzsäure zu versetzen und das Reaktionsgemisch genau 30 Minuten im siedenden Wasserbad zu halten. Nach dem Abkühlen und Neutralisieren mittels 1 ccm normaler Natronlauge wird die Lösung auf 200 ccm verdünnt und 50 ccm davon mit der nämlichen Menge zum Sieden erhitzter Fehlingscher Lösung 2 Minuten gekocht. Das nach Allihn zur Bestimmung gelangende Kupfer wird mit Hilfe der Invertzuckertabelle und durch Multiplikation des abgelesenen Wertes mit 400 auf Prozent Invertzucker umgerechnet. Die zuvor ermittelte Milchsuckermenge⁴⁾ wird durch Division mit 1,4 in Invertzucker umgerechnet und vom Gesamtinvertzucker subtrahiert. Die mit 0,95 multiplizierte Differenz ergibt den Rohrzuckergehalt.

Eine andere ingenieure Inversionsmethode hat Harrison⁵⁾ vorgeschlagen. Dieser Forscher kam auf den Gedanken, es könnte möglicherweise das saure Merkurinitrat, welches man bei der polarimetrischen Milchanalyse sowie als Klärmittel benutzt, um die Eiweißkörper auszufällen, zugleich als invertierendes Agens geeignet sein. Tatsächlich hat sich diese Vermutung bestätigt⁶⁾.

nach der Inversion die gleiche Temperatur (+ 20°) herrsche. Als Kläungsmittel empfehlen sie nur Bleisäure und korrigieren das durch den Niederschlag veränderte Volumen mit Hilfe der Scheibeleischen Methode der doppelten Verdünnung (vgl. König, loc. cit. diese Fußnote). Sie benutzen die Herzfeld-Clergetzformel.

$$Z = \frac{(P - J) 100}{131,84 - 0,05 J}.$$

Z = direkte Polarisation vom gesuchten Rohrzucker bei 20°, J = Inversionspolarisation bei 20°.

Waren in 100 ccm 16,4092 g Analysesubstanz, so erhielten Grünhut und Ribber für den Rohrzuckergehalt.

$$\frac{24,86 \cdot 26}{16,4092} = 39,39 \text{ } \%$$

26,00 = das saccharimetrische Normalgewicht für das wahre Liter; Z = 24,86 Ventzke = direkte Polarisation.

¹⁾ v. Fellenberg, Mitteil. aus d. Gebiete d. Lebensmitteluntersuch. u. d. Hyg. 3 (1912) 817

²⁾ Siehe Nowak, Zeitschr. f. anal. Chem. 51 (1912) 610, sowie Schweizerisches Lebensmittelbuch, 2. Aufl.

³⁾ v. Fellenberg löst 10 g kondensierter Milch in ca. 50 ccm Wasser, spült die Lösung in einen Meßkolben von 500 ccm, versetzt mit 15 ccm Fehlingscher Lösung und 2,5 ccm normaler Natronlauge, füllt bis zur Marke auf, schüttelt, filtriert und verwendet 100 ccm des Filtrates zur Milchsucker- und 50 ccm zur Rohrzuckerbestimmung.

⁴⁾ Siehe die Vorschrift bei v. Fellenberg, loc. cit. Fußnote 1, diese Seite (S. 826)

⁵⁾ Harrison, loc. cit. S. 140, Fußnote

⁶⁾ 1 ccm Merkurinitratlösung bei einer Kochdauer von 7 Minuten reichte

Der vorhin erwähnte Nachteil, welcher der Zitronensäureinversion anhaftet und zu dem Vorschlage anderer Inversionsmethoden geführt hat, betrifft nun allerdings der Natur der Sache nach nur die optische, nicht die chemische Methode. Doch haben sich gegen die Anwendbarkeit dieser letzteren Grünhut und Riiber aus verschiedenen Gründen ausgesprochen. Immeihin ist es Riiber¹⁾ gelungen, durch einen Kunstgriff²⁾ bei Anwendung der hier allein in Betracht kommenden Kjeldahlschen Zuckerbestimmungsmethode mit Fehlingscher Lösung auch das chemische Verfahren zu einem brauchbaren zu gestalten.

Der Nachweis des Rohrzuckers durch Inversion und nachfolgende Farbenreaktion der Hexosen.

Kam bei den im vorhergehenden angeführten Anwendungen der Rohrzuckerinversion eine direkte Ermittlung der Spaltprodukte, sei es auf optischem, sei es auf chemischem Wege, in Betracht, so sei im folgenden noch einiger Methoden gedacht, welche zum bloßen Nachweis des Rohrzuckers benutzt werden und die ebenfalls an die primäre Inversion des Rohrzuckers und eine nachfolgende Farbenreaktion eines der Spaltprodukte gebunden sind. Die erste hierhergehörige Beobachtung erwähnt Ihl³⁾, welcher festgestellt hat, daß Rohrzucker, Milchsucker, Dextrin und Stärke, wie auch Glukose, beim Kochen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure eine der Karamelsierung analoge Umwandlung erfahren und daß diese Umwandlungsprodukte befähigt sind, mit Phenolen, so mit Resorzin, Phlorogluzin, Pyrogallol, und den Naphtholen Farbenreaktionen zu geben. Loew⁴⁾ hat hierauf die zwiebelrote Färbung erwähnt, welche Rohrzucker und Fruchtzucker⁵⁾ bei der Einwirkung von Salzsäure in konzentrierter alkoholischer Lösung in Gegenwart von Resorzin annehmen. Auch mit Aminen sind Farbenreaktionen beobachtet und verwendet worden. So wird bei der Ihl-Pechmannschen Reaktion Diphenylamin blau gefärbt, eine Reaktion, welche Rothenfußer⁶⁾ zum Nachweis von Rohrzucker neben Milchsucker empfohlen hat. Durch Bleiessigsatz werden Eiweiß und Fett sowie durch Adsorption auch der Milchsucker niedergewaschen, der Rohrzucker bleibt allein im Filtrat und wird durch Erhitzen mit einer Eisessig und Salzsäure enthaltenden alkoholischen Diphenylaminlösung zunächst aufgespalten und die Hexosen mit dem Diphenylamin zur Reaktion gebracht, worüber im Abschnitt über die Furfurolreaktionen in diesem

him, um 50 ccm einer saccharimetrischen Normallösung vollständig zu invertieren, ohne daß dabei der Milchsucker angegriffen wurde.

¹⁾ S. H. R. u. C. N. Riiber, Zeitschr. f. anal. Chem. 40 (1901) 97.

²⁾ Bei Gegenwart von Invertzucker an Stelle des Milchsuckers hat Jessen-Hansen, Résumé du compte-rendu des trav. du laboratoire de Carlsberg 4 (1899) 193, gleichfalls eine zum Ziele führende Modifikation der Kjeldahlschen Zuckerbestimmungsmethode angegeben.

³⁾ Ihl, Chem. Zentralbl. (1885) 761, Chem.-Ztg. (1886) 281, 451, 485; Pol. Not. 40, 188.

⁴⁾ Loew, Journ. f. prakt. Chem. 33 (1886) 332.

⁵⁾ Formose wird unter den gleichen Bedingungen tiefbrunrot.

⁶⁾ Rothenfußer, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 18 (1909) 135.

Kapitel eingehender berichtet ist. Rothenfußer¹⁾ hat seine Methode auch für die entsprechenden Weinuntersuchungen in Vorschlag gebracht, doch konnten Schaffer und Philippe²⁾ in einer über ein sehr umfangreiches Versuchsmaterial (74 Weinproben) ausgedehnten Untersuchung zeigen, daß die Methode nicht geeignet ist, gallisierte und gezuckerte Weine als solche zu erkennen, denn es kann die Reaktion so wenig wie die anderen hier erwähnten als spezifisch für Rohrzucker betrachtet werden. Des weiteren verrät sich ein Rohrzuckergehalt der Milch³⁾ nach Anderson⁴⁾ durch eine Rosafärbung, wenn man 15 ccm Milch mit 1 ccm konzentrierter Salzsäure und $\frac{1}{10}$ Resorzin zum Sieden erhitzt, ist doch diese Andersonsche Methode gewissermaßen nur ein spezieller Fall der letztgenannten und im Jahre 1894 von Conrady⁵⁾ zur Rohrzucker-, Traubenzucker- und Lavuloseprüfung vorgeschlagenen und unter anderem für den Nachweis von Rohrzucker in Milchsücker empfohlenen Reaktion. Danach werden 10 ccm der flüssigen Zuckerlösung mit 0,1 g Resorzin und 1 ccm Salzsäure 3 Minuten lang gekocht, worauf bei Gegenwart von Zucker eine Rosa- bis Karminfärbung auftritt. Schon 0,1%ige Zuckerlösungen machen sich so bemerklich⁶⁾.

Fast alle die angeführten Methoden sind Vorläufer der bekannten Reaktion von Selivanoff⁷⁾. Dieser Forscher, der unter anderem selbst auch eine Vorschrift zum Nachweis des Rohrzuckers in Milch gegeben hat⁸⁾, zeigte, daß Rohr-

¹⁾ Rothenfußer, Zeitschr. f. d. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 18 (1910) 261

²⁾ Schaffer u. Philippe, Mittell. aus d. Gebiet d. Lebensmittelunters. u. Hyg. 1 (1910) 308

³⁾ Erwähnt sei hier auch die Methode von Cotton, Zeitschr. f. anal. Chem. 38 (1899) 862, welche die tiefe Bläuung benutzt, die eine Ammoniummolybdatlösung annimmt, wenn sie mit einer Zuckerlösung in Gegenwart von Salzsäure erhitzt wird. de Koningh, Analyst 24 (1899) 142; Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 2 (1899) 862; vgl. auch Teichert, Bd. VIII/IX der Sammlung: Die chemische Analyse, führt die Probe in der Weise aus, daß er 10 ccm Milch + 2 ccm Ammoniummolybdatlösung mit 8 ccm Salzsäure (1:8) während 5 Minuten auf 80° erhitzt.

Für die Cottonsche Reaktion ist die Empfindlichkeitsgrenze 0,4%, für diejenige von Anderson 0,2% Rohrzucker.

Für den Nachweis von Zuckerkalk in der Milch gibt Teichert (loc. cit. S. 178) eine Vorschrift, auf welche hier verwiesen sei.

⁴⁾ Anderson, Analyst 32 (1907) 87.

⁵⁾ Conrady, Apotheker-Ztg. 9 (1894) 984; Chem. Zentralbl. 1895, 362.

⁶⁾ Beim Erkalten tritt sich die Lösung, kann aber durch Neutralisation mit Kalilauge wieder klar gemacht werden. Auch im Milchsücker läßt sich durch die Rotfärbung ein Rohrzuckergehalt nachweisen, am besten, wenn man 1 g Milchsücker in 10 ccm Wasser löst, mit 0,1 g Resorzin und 1 ccm Salzsäure versetzt und 5 Minuten kocht. Die auf die Unlöslichkeit des Milchsückers in verdünntem Weingeist gegründete Methode (Teichert, loc. cit. S. 193) dürfte jedoch für die Praxis der Milchsückerprüfung auch diese Methode überflüssig gemacht haben.

⁷⁾ Selivanoff, Zeitschr. f. anal. Chem. 40 (1901) 559; siehe auch Derselbe, Ber. d. chem. Ges. 20 (1887) 181, Chem. Zentralbl. 1891 I, 55

⁸⁾ Siehe auch schon Cayaux, Pharm. Zentralh. 39 (1898) 508; Zeitschr.

zucker, Fruchtzucker und Raffinose unter Rotfärbung mit Resorzin-Salzsäure zu reagieren vermögen und war der Ansicht, daß die Reaktion an Fruchtzucker — vorgebildeten oder durch Hydrolyse aus Polysacchariden abgespaltenen — gebunden sei: Lobry de Bruyn und van Eckenstein¹⁾ fanden dann die nämliche Färbung auch bei den synthetischen Ketosen: Galtose, Tagatose und Fruktose, und Neuberg²⁾ verallgemeinerte die Reaktion weiterhin für sämtliche Ketosen (Dioxyazeton, Ketotetrose, Aabinoketose usw.). Aber nicht allein Ketosen, sondern auch Aldosen, wie Glukose und Mannose, sowie Glukose bildende Polysaccharide, können unter dem Einfluß höherer Salzsäurekonzentrationen analoge Färbungen geben³⁾. Es ist daher von verschiedenen Seiten auf die Notwendigkeit hingewiesen worden, den direkten oder indirekten Lävulosenachweis unter ganz bestimmten, streng einzuhaltenden Arbeitsbedingungen auszuführen⁴⁾.

f. Unters. d. Nahrungs- u. Genuß 2 (1899) 238, sowie Carlson, Pharm. Zentralh. 44 (1903) 133; Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genuß 27 (1904) 304 und Utz, Milch-Ztg. 32 (1908) 632.

¹⁾ Lobry de Bruyn u. van Eckenstein, Rec. trav. chim. Pays-Bas 16 (1897) 282

²⁾ Neuberg, Zeitschr. f. physiol. Chem. 31 (1900) 564, 36 (1902) 228.

³⁾ Königsfeld, Biochem. Zeitschr. 38 (1912), hat diese Eigentümlichkeit auf eine partielle Umlagerung der Glukose in Fruktose zurückgeführt, doch betrachtet Jolles, Ebenda 41 (1912) 831, das Umlagerungsprodukt nicht als Lävulose selbst. Wie der Umlagerung in Gegenwart von Hydroxylionen eine Säurebildung folgt, so auch der Umlagerung in Gegenwart von Wasserstoffionen, wie Königsfeld u. Jolles zeigen konnten.

⁴⁾ Ofner, Monatsh. f. Chem. 25 (1904) 611, schlägt die folgende Arbeitsweise für die Lävuloseprüfung vor:

Eine geringe Zuckermenge wird mit etwas Resorzin in 3—4 ccm Salzsäure von höchstens 12% im Maximum 20 Sekunden gekocht. Liegt eine Zuckeilösung oder Harn vor, so versetzt man die Flüssigkeit mit so viel Salzsäure, bis die Konzentration von 12% erreicht ist, worauf beim Kochen eine sofortige, tiefrote Färbung die Lävulose verrät. Jolles, Wiener med. Presse Nr. 45 (1906); Archiv d. Pharm. 244 (1906) 542; siehe auch Derselbe, Münch. med. Wochenschr. Nr. 7 (1910) Sep.; Verhandl. deutscher Naturforscher u. Aerzte (1913) 168, sowie Königsfeld, Biochem. Zeitschr. 38 (1912) empfehlen, für den Nachweis der Lävulose im Harn die Selwanoffsche Reaktion gemäß folgender Vorschrift auszuführen: 10 ccm Harn werden mit einer Messerspitze Resorzin und ca. 8 ccm 10%iger Salzsäure zum Kochen erhitzt. Eine sofort auftretende Rotfärbung beweist die Gegenwart von Lävulose. Mit viel höheren Salzsäurekonzentrationen (25%ig) arbeitet die Vorschrift von Borchardt, Zeitschr. f. physiol. Chem. 55 (1908) 241, gegen welche daher auch die im vorigen angegebenen Gründe sprechen [vgl. Voit, Ebenda 61 (1909) 92; Jolles, Münch. med. Wochenschrift (1910) Nr. 7], und das nämliche muß daher wohl auch für das Verfahren von Adler, Archiv f. d. ges. Physiol. 139 (1911) 93, das sogar 86%ige Salzsäure verwendet, gelten. Wie Königsfeld noch 0,1% Lävulose in stark dextrosehaltigem Harn nachgewiesen hat, so gelingt dies auch nach Jolles (loc. cit.) mit Hilfe der von ihm modifizierten Ihl-Pechmannschen Reaktion, nach welcher 1 ccm des 10fach verdünnten Harns mit 8—10 Tropfen 20%iger alkoho-

Die Säurespaltung anderer Disaccharide.

Dieselbe tritt im Vergleich mit der Bedeutung, welche die Rohrzuckerinversion erlangt hat, in den Hintergrund.

Ueber den Milchezucker, dessen Spaltung mit Schwefelsäure schon in der historischen Einleitung erwähnt wurde¹⁾, ist analytisch nichts Bemerkenswertes demjenigen hinzuzufügen, was schon im Zusammenhang mit der Bestimmung des Rohrzuckers im Gemisch mit Milchezucker gesagt worden ist; einer Bestimmung, welche sich auf die schon von Pasteur²⁾ festgestellte langsame Säurespaltung des Milchezuckers in 1 Molekül Glukose und 1 Molekül Galaktose im Vergleich zu der analogen Hydrolyse des Rohrzuckers gründet. Ebenso kommt die Inversion der Maltose praktisch, außer bei der Verzuckerung der Stärke durch Säuren nach vorhergegangener Diastaseeinwirkung, nur im Zusammenhang mit der gleich zu besprechenden Dextrinbestimmung in Betracht, mit welchem Stoff sie sich in technisch wichtigen Produkten vergesellschaftet findet.

Da die Verfahren für die Ueberführung des Dextrins in Glukose eine gleichzeitige Inversion der Maltose³⁾ notwendig bedingen, so

lischer Diphenylaminlösung und etwa 1 ccm konzentrierter Salzsäure ca 50 Sekunden erhitzt wird, worauf sich noch 0,05% Lävulose durch Blaufärbung vertragen, während Dextrose auch in der doppelten Konzentration nach dieser Zeit keine Färbung gibt.

Mit der Reaktion von Seliwanoff verwandt scheint auch eine von Reiche, Bei. d. österr. Ges. z. Förderung d. chem. Ind. (1879) 74, und Chem.-Ztg. 4 (1880) 191, angegebene Farbenreaktion der Kohlenhydrate mit Phenolen in Gegenwart von Säuren zu sein. So gibt Gummi (auch Kirschgummi) mit Orzin und konzentrierter Salzsäure nach einigem Kochen erst eine rote, dann eine violette Färbung, und es scheidet sich ein blauer Farbstoff aus. Setzt man Weingeist zu, so erhält man eine grünlichblaue Lösung, die mit Alkali violett wird und grüne Fluoreszenz aufweist. Demgegenüber geben Stärke, Zellulose, Dextrin, Rohrzucker, Milchezucker und Traubenzucker unter denselben Bedingungen gelbe bis braungelbe Färbungen. In Weingeist lösen sich die Farbstoffe gelb bis rotgelb und fluoreszieren grün bei Zusatz von Alkali.

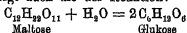
¹⁾ Gehlen, Schreiben an Schweiggel, Schweiggels Beitr. z. Chem. u. Phys. 6 (1812) 115; Bouillon, Lagrange u. Vogel, Ebenda 2 (1811) 842. Rindell, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. 4 (1879) 163, hat festgestellt, daß sich bei Behandlung des Milchezuckers mit verdünnten Säuren gleiche Mengen Dextrose und Galaktose bilden.

²⁾ Pasteur, Compt. rend. 42 (1856) 347, vgl. auch über Milchezuckerspaltung durch Säuren. Tollens u. Kent, Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerind. 35 (1885) 40.

³⁾ Nach Meißl, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 25 (1882) 114, siehe auch Woker, Die Katalyse. Anorganische Katalysatoren 10.

kann die aus dem Dextrin stammende Dextrose nur durch Abzug der aus der Maltose stammenden Dextrose¹⁾ vom Gesamtzucker ermittelt werden.

Im übrigen folgt auch die der Reaktion:



entsprechende Maltoseinversion wie diejenige des Rohrzuckers, gemäß den Untersuchungen von v. Sigmond²⁾, dem Wilhelmyschen Gesetz (loc. cit.) Die Reaktionsgeschwindigkeit ist proportional der Wasserstoffionenkonzentration, doch ist die Geschwindigkeitskonstante der Maltosehydrolyse, wie dies v. Sigmond durch Versuche mit normaler Essigsäure zeigte, 1132,63mal kleiner als die Geschwindigkeitskonstante der Rohrzuckerspaltung. Dagegen wird die Inversion der Maltose durch Temperaturzunahme in höherem Grade befördert als die analoge Veränderung des Rohrzuckers.

Die Inversion der Raffinose.

Selbständige Bedeutung besitzt die Bestimmung eines Trisaccharids³⁾, der Raffinose, mit Hilfe der Inversion, und es nimmt die Ermittlung dieses Stoffes, welcher bei der Entzuckerung von Melasse nach dem Strontianverfahren entsteht, in der Literatur einen ziemlich breiten Raum in Anspruch. Nach Glover⁴⁾ erfolgt die Aufspaltung der Raffinose unter dem Einfluß von Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure ungefähr 1,195mal langsamer als die Rohrzuckerhydrolyse in Gegenwart gleicher molekularer Konzentrationen der nämlichen Säuren, und Glover bringt dies mit einer schwereren Bildung des zerfallenden Zucker-Wasser-Saurekomplexes bei der Raffinose in Zusammenhang.

Die Raffinose, welche als Verbindung von Rohrzucker mit Galaktose (β -Galaktosid des Rohrzuckers) resp. als Fruktosid des Milchsuckers⁵⁾ anzusprechen ist und somit in ihrem Molekül die drei

Meißl, Zeitschr. f. anal. Chem. 22 (1883) 114, sind die günstigsten Bedingungen zur Ueberführung der Maltose in Dextrose ein Setztändiges Erhitzen mit 3%iger Schwefelsäure, siehe ferner Yoshida, Chem. News 43 (1881) 29.

¹⁾ Die Maltose wird direkt mittels Fehlingscher Lösung bestimmt.

²⁾ v. Sigmond, Zeitschr. f. physik. Chem. 27 (1898) 386.

³⁾ Für die Inversion der Trehalose hat Winterstein, Biedermanns Zentrabl. (1895) 194; Dinglers polyt. Journ. 301 (1896) 209, gezeigt, daß die Dextrose nicht das alleinige Reaktionsprodukt ist.

⁴⁾ Glover, Journ. Chem. Soc. London 99 (1911) 871, 879.

⁵⁾ Neuberg, Biochem. Zeitschr. 3 (1908) 519.

Hexosen: Glukose, Fruktose und Galaktose kombiniert enthält, besitzt eine stärkere Rechtsdrehung als Rohrzucker und täuscht daher durch ihre Beimengung zu diesem einen höheren Gehalt des Zuckers an Rohrzucker bei der polarimetrischen Untersuchung vor — eine Täuschung, mit der unter anderem auch bei Steuersonifikationen für den zur Ausfuhr gelangenden Zucker gerechnet werden muß, da sich die Zuckervergütung, wo eine solche noch besteht, nach dem Rohrzuckergehalt der auszuführenden Probe richtet. Die Raffinose kann für sich oder im Gemisch mit anderen Zuckern Gegenstand der Untersuchung werden. Für sich allein wird sie nach der Methode von Ofner¹⁾ bestimmt, welcher sich den Umstand zunutze gemacht hat, daß durch 3stündiges Kochen mit 3%iger Schwefelsäure aus der Raffinose die theoretische Galaktosemenge erhalten und als Methylphenylhydrazon vom Schmelzpunkt 180—183° abgeschieden wird.

Liegt dagegen Raffinose im Gemisch mit Rohrzucker vor, z. B. in einem Produkt der Rubenzuckerfabrikation, so erfolgt die Bestimmung, wenn keine anderen optisch aktiven Körper²⁾ vorhanden sind, durch Polarisierung vor und nach der Inversion. Ist die Differenz groß, so kann nach de Whalley³⁾ auf das Vorhandensein von Raffinose geschlossen werden⁴⁾. Gunning⁵⁾ gibt zunächst Methylalkohol zum

¹⁾ Ofner, Zeitschr. f. d. Zuckerind. Bohmens 31 (1906/07) 826.

²⁾ Wie Koydl, Oesterr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtschaft. 20 (1891) 700; Chem.-Ztg. 15 (1891) 296, gezeigt hat, kann die Pluotation von Raffinerieerzeugnissen auch durch Dextran bedingt sein, und es muß daher zunächst eine Vorprobe auf Raffinose angestellt werden. Bis vor kurzem war nun der Nachweis der Raffinose im Rohrzucker keineswegs eine einfache Aufgabe, wie dies auch der folgende Ausspruch v. Lippmanns in seinem Handbuch kennzeichnet: „Die zum qualitativen Nachweis der Raffinose angegebenen Verfahren sind sämtlich nur von bedingtem Wert“. Nun haben aber Neuberg u. Maic, Biochem. Zeitschr. 3 (1908) 585, gestützt darauf, daß einerseits nur das Emulsin als ganz spezifischer Katalysator die Raffinose in Rohrzucker und Galaktose zu zerlegen vermag, und daß andererseits der Rohrzucker durch Emulsin nicht angegriffen wird, einen glatten Nachweis der Raffinose ermöglicht. Ein mit Emulsin behandeltes Rohrzucker-Raffinosegemisch wird daher infolge der gebildeten Galaktose reduzierend, während der Rohrzucker allein mit Emulsin keine reduzierenden Eigenschaften erlangt. Die Reaktion ist so empfindlich, daß sich noch ein Teil Raffinose neben 250 Teilen Rohrzucker nachweisen läßt.

³⁾ de Whalley, Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerind. (1910) 1194.

⁴⁾ Die von Creydt, Ber. d. chem. Ges. 19 (1886) 8115, Zeitschr. d. Vereins f. d. Rubenzuckerind. d. Deutschen Reiches (1887) 168, (1888) 972; siehe über die Creydt'sche Methode Landolt, Zeitschr. f. anal. Chem. 28 (1889) 221, angegebene Methode stützt sich darauf, daß die kristallisierte Raffinose 1,57mal stärker nach rechts dreht als der Rohrzucker, und daß der Rohrzucker bei 20°

raffinosehaltigen Produkt hinzu, um die Raffinose in Lösung zu bringen. Danach wird der Methylalkohol entfernt und die an Raffinose angereicherte Lösung vor und nach der Inversion untersucht.

nach der Inversion für 100 Teile Rechtsdrehung 32 Teile Linksdrehung zeigt, während die Raffinose pro 100 Teile Rechtsdrehung nach vollzogener Inversion 50,7 Teile Rechtsdrehung aufweist. Daraus ergibt sich die direkte Polarisation $A = Z + 1,57 R$, wenn Z die Menge des Rohrzuckers und R die Menge der Raffinose bedeutet. Die Differenz der Drehung vor und nach der Inversion ist dann $D = 1,32 Z + 1,57 R$, 0,493. Hieraus ergeben sich die Formeln:

$$Z = \frac{D - 0,493 \cdot A}{0,827} \quad R = \frac{A - Z}{1,57},$$

welche Cleydts, Deutsche Zuckerind. 13 (1888) 582, späterhin um ein geringes abgeändert hat. Voraussetzung ist, daß das Normalgewicht in genau 100 ccm gelöst werde und daß man 50 ccm dieser Lösung der Inversion unterwirft. Herzfeld (Zeitschr. d. Vereins f. d. Rohrzuckerind. (1889) 742; siehe auch König, Handb., 3. Aufl. 1906, S. 609, welcher diese Arbeitsweise empfiehlt) hat die Cleydtsche Vorschrift dahin abgeändert, daß er das halbe Normalgewicht (13,024 g) des raffinosehaltigen Zuckerproduktes in einem 100-ccm-Kölbchen in 75 ccm Wasser löst und mit 5 ccm Salzsäure (mit 38,8% Chlorwasserstoffgehalt) während $7\frac{1}{2}$ –10 Minuten bei 67–70° invertiert. Nach dem Erkalten wird zur Marke aufgefüllt, mit Knochen oder Blutkohle, die mit Salzsäure ausgewaschen worden ist, geklärt und bei 20° polarisiert. Die von Herzfeld, Gunning, Zeitschr. f. anal. Chem. 28 (1889) 45 u. Damwüller, Zeitschr. f. Zuckerind. 38 (1889) 742, zur Ausrechnung benutzten, miteinander übereinstimmenden Formeln sowie eine etwas abweichende von Tollens, Zentralbl. f. Agrikulturchem. (1890) 181, sind von Herzfeld, Zeitschr. f. Zuckerind. 40, 265, nach eingehender Prüfung rektifiziert worden und lauten für die bei 20° ausgeführte Polarisation wie folgt:

$$Z = \frac{0,5124 P - J}{0,8890} \quad \text{und} \quad R = \frac{P - Z}{1,852}.$$

Es bedeutet darin Z den Prozentgehalt an Saccharose, R den Prozentgehalt an Raffinose, P die direkte Polarisation und J die Polarisation für das ganze Normalgewicht bei entgegengesetztem Vorzeichen.

Können die Polarisationen nicht bei 20° ausgeführt werden, so werden sie von der Beobachtungstemperatur auf die Temperatur von 20° umgerechnet, wofür Herzfeld die Formel gibt.

$$J_{20} = J_t + 0,0088 S (20 - t),$$

worin bedeuten: S die Summe in der Formel von Clerget, t die Temperatur in Celsiusgraden, 0,0088 einen Mittelwert für den Einfluß der Temperaturänderung von 1° C auf die Drehung des Invertzuckers und der Inversionsprodukte der Raffinose.

Statt dieser Umrechnung von J empfiehlt Herles, Zeitschr. f. Zuckerind. Böhmen 15 (1890/91) 528; Zeitschr. f. angew. Chem., Ref. (1891), 727, direkte Formeln [siehe auch Zeitschr. f. anal. Chem. 33 (1894) 258], in welche die bei irgendeiner Temperatur beobachteten Werte selbst eingesetzt werden, und ähnliche direkte Formeln sind zu diesem Zwecke auch von Breyer, Chem. Ztg. 13 (1889) 559 u. Mehay, Sucrerie indigène 38, 6; Chem. Ztg. 15 (1891) 214, vor-

Die Säurespaltung der Dextrine.

Auf unserem Weg von den einfachsten zu den kompliziert gebauten Kohlenhydraten kommen wir nun zu jener Gruppe von Poly-

geschlagen worden. Auch Lindet, Compt rend 100 (1889) 115, hat eine eigene Formel und eine eigene Inversionsmethode, wobei Zinkstaub in Anwendung kommt [vgl. Zeitschr. f. anal. Chem. 30 (1891) 86], empfohlen, denn er weist darauf hin, daß die Polarisationmethode nach dem Prinzip von Creydt nur bei peinlicher Innehaltung derselben Arbeitsbedingungen richtige Resultate zu liefern vermag. Weder die Inversionsdauer noch die Inversionstemperatur, noch die Säurekonzentration darf variieren. Demgegenüber gibt Lindet an, daß sich auch unter den verschiedensten Versuchsbedingungen nach seiner Methode die folgenden Formeln bewährt haben.

$$p + p' = \rho \frac{v}{\frac{p}{p + p'} \alpha + \frac{p}{p + p'} \alpha' 1}$$

und

$$p + p' = -\rho \frac{v}{\frac{-p}{p + p'} \beta + \frac{p}{p + p'} \beta' 1},$$

woraus sich ergibt

$$p = \frac{p' \rho \beta' + p' \alpha'}{\rho \beta - \rho' \alpha},$$

wobei p und p' die Gewichte an Rohrzucker und Raffinose, ρ und ρ' die beobachteten Drehungen vor und nach der Inversion, α und α' die spezifischen Drehungen des Rohrzuckers (67,8) und der Raffinose (103,6), β und β' die spezifischen Drehungen des Invertzuckers ($-20,1^\circ$) und der invertierten Raffinose ($+58^\circ$) bedeuten.

Solange die zu analysierende Substanz weniger als 2% Invertzucker aufweist, können die vorhin angegebenen Methoden noch benutzt werden. Bei einem Mehrgehalt an Invertzucker werden dieselben jedoch ungenau.

J. Woltmann, Zeitschr. d. Vereins f. Rubenzuckerind. d. Deutschen Reichs 39, 767, hat dabei das folgende Verfahren vorgeschlagen, wobei er den Invertzucker zuerst durch Fehlingsche Lösung bestimmt und dessen Linksdrehung in die unten angeführten Gleichungen einsetzt. Die Drehungsfaktoren bei 20°C betragen, auf Rohrzucker (S) bezogen:

Für wasserfreie Raffinose (R)	1,85
„ invertzuckerfreie Raffinose	1,85 · 0,5188 — 0,9398
„ Invertzucker	0,8103

P und J bedeuten die abgelesenen Polarisationen vor und nach der Inversion. Der angenäherte prozentische Invertzuckergehalt ist $N = \frac{Cu \cdot 47}{q}$, wenn q die Quantität der angewendeten Substanz und die Größe 47 den Durchschnittsfaktor der Meißlachs Tabelle bedeutet. Es ist dann:

$P = S + 1,85 R - 0,8103 N$ und $J = -0,8266 S + 0,9598 R - 0,8103 N$,
hieraus folgt:

sacchariden, welche die Lücke zwischen der löslichen Stärke und den im vorigen angeführten einfach gebauten Zuckern ausfüllt; es ist die Gruppe der Dextrose, denen allen, wie schon der Name sagt, eine starke, aber dem Grade nach verschiedene Rechtsdrehung gemeinsam ist. Je nachdem sich diese Zwischenprodukte von der Stärke durch ihre Zusammensetzung mehr oder weniger weit entfernen, ist ihre Färbung mit Jod eine andere. Die Blaufärbung reicht nur bis zur löslichen Stärke. Die hierauf folgenden Abbauprodukte gehen mit Jod violette und rotliche Töne. Man hält die Zwischenkörper als Amylodextrin, Erythrodextrin und das an und für sich farblose Achroodextrin¹⁾ auseinander²⁾. Auch in bezug auf ihre Vergarbarkeit bestehen erhebliche Differenzen, ein Umstand, der z. B. bei Wein-, Stärkesirup- und Honiguntersuchungen zu analytischen Zwecken mit herangezogen worden ist. Unter anderem untersuchen Mathews und Parker³⁾ sowie Miller und Potts⁴⁾, Leonard und Smith^{5a)} Stärkesirup in der Weise, daß sie den Gärückstand mit Diastase verzuckern und hierauf von neuem vergären. Die gefundenen Werte benutzen sie dann, um Schlüsse auf den Dextrin- und Gallisingehalt

$$R = \frac{P - S + 0,9103 N}{1,85} \quad \text{und} \quad S = \frac{0,9598 P - 1,85 J - 0,2762 N}{1,5640},$$

woraus sich R und S berechnet

Da $P - 1,85 R$ die durch Rohrzucker und Invertzucker allein hervorgerufene Drehung angibt, so kann man hierdurch den Invertzuckergehalt mit Hilfe der Meißl-Hillerschen Tabellen [Zeitschr. f. anal. Chem. 29 (1890) 619] ermitteln. Der so gefundene wahre Rohrzuckergehalt N wird in die beiden Gleichungen eingesetzt und der Gehalt an Saccharose und Raffinose einfach ausgerechnet. Siehe ferner über Inversionskonstanten und Formeln Saillard, Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerind. (1910) 1183, der auch auf die Fehler hinweist, welche am Vermengen deutscher und französischer Raffinoseinversionsmethoden im Gefolge hat.

¹⁾ Gunning, loc. cit. vorige Fußnote.

²⁾ Flüssigkeiten, die nur Achroodextrin enthalten, weisen daher bei Jodzusatze die Färbung der reinen Jodlösung auf.

³⁾ Bondonneau, Ber. d. chem. Ges. 9 (1876) 61, 69, unterscheidet als Zwischenglieder bei der Saccharifikation der Stärke α -, β - und γ -Dextrin. Musculus und Gruber, Bull. Soc. Chim. [2] 30 (1878) 54, welche nicht einen sukzessiven Abbau zu immer kleineren Molekülen, sondern die Spaltung in verschiedene Gruppen (einerseits Dextrine, andererseits Maltose oder Glukose) annehmen, haben ebenfalls verschiedene Dextrine beschrieben, die sich aber, wie Musculus u. Artur Meyer, Zeitschr. f. physiol. Chem. 4 (1880) 451, feststellten, als Gemische von Dextrin und löslicher Stärke herausgestellt haben. Auch bestreiten die letztgenannten Forscher das Vorhandensein von Erythrodextrin.

⁴⁾ Mathews u. Parker, Analyst 25 (1900) 9.

⁵⁾ Miller u. Potts, Journ. Soc. Chem. Ind. 18, 1091.

^{5a)} Leonard u. Smith, Analyst 24 (1899) 253.

zu ziehen. Dabei greift allerdings der Umstand komplizierend ein, daß der Grad der Vergärbarkeit in hohem Maße durch die Art der verwendeten Hefe beeinflusst wird¹⁾.

Die Dextrinbestimmung in Gemischen.

Für die Praxis kommen Dextrinbestimmungen vornehmlich dort in Betracht, wo es sich um die Analyse von Produkten handelt, welche aus der Stärke nach dem Abbauverfahren mittels Säure oder Diastase gewonnen werden, oder wo ein anderer Stoff mit solchen Produkten verfälscht worden ist. Es liegt in der Natur der Sache, daß es sich dabei sogut wie immer um die Dextrinbestimmung in Gemischen handelt. In erster Linie kommen Erzeugnisse der Spiritusfabrikation in Betracht²⁾. Doch können auch andersartige Produkte zur Untersuchung gelangen. Liegt z. B. in einem komplizierteren Fall ein Produkt vor, welches Rohrzucker, Traubenzucker und Dextrin enthält³⁾, so bestimmen Biard und Pellet⁴⁾ diese drei Produkte nebeneinander, indem sie einen Teil der Analysenflüssigkeit direkt mit

¹⁾ Siehe über die Vergärbarkeit der Dextrine unter dem Einfluß verschiedener Gärungsbedingungen (Art der Hefe) Medicus u. Immerheiser, Zeitschrift f. anal. Chem. 30 (1891) 665. Fiesenius kommt in seiner Arbeit. Zur Kenntnis kartoffelzuckerhaltiger Weine zum Schluß. „Die sog. unvergärbaren Bestandteile des käuflichen Kartoffelzuckers sind durch Pilsbierhefe vergärbbar, während sie gegen Bierhefe widerstandsfähig sind.“ Künemann u. Hilger, Forschungsberichte über Lebensmittel usw. 3 (1896) 211, haben für Honigdextrin die völlige Vergärbbarkeit durch *Saccharomyces Pombe* nachgewiesen, während Bierhefe knapp die Hälfte und Weinhefe sehr wenig davon vergärt. Siehe über die Vergärbarkeit des Honigdextrins v. Raumer, Zeitschr. f. angew. Chem. 2 (1889) 607 und Mader, Archiv f. Hygiene 10 (1890) 399, 414 sowie im folgenden bei der Honiguntersuchung.

²⁾ Siehe über Dextrinbestimmung in der Würze und Maische König, Handbuch S. 524; siehe über Dextrinbestimmung im Bier Derselbe, Ebenda S. 541; siehe über Dextrinbestimmung in Dextrin-Maltose und Dextrosegemischen; vgl. O'Sullivan, Verzuckerung der Stärke (Dextrin-Maltose) mittels Schwefelsäure, Pat. vom 2. November 1874; Gartou, Ebenda, Pat. vom 17. November 1874; Wiley, Bestimmung der Dextrose, Maltose und des Dextrins in Stärkezucker, Chem. News 46 (1882) 175.

³⁾ Auch kompliziertere Gemische sind der Analyse zugänglich. Wichmann, Sugar Analysis, New York 1890, The School of mines quarterly Vol. 11, Nr. 3, S. 255, bestimmt z. B. Rohrzucker, Invertzucker, Dextrose und Lävulose nebeneinander, und Jais, Zeitschr. f. ges. Brauwesen 16 (1893) 394, hat sich mit der Bestimmung von Rohrzucker in Gemischen mit Maltose, Isomaltose und Dextrin beschäftigt.

⁴⁾ Biard u. Pellet, Bull. de l'assoc. de sucre etc. 1, 176.

Fehlingscher Lösung titrieren Der gefundene Wert entspricht dem Gehalt an Traubenzucker. In einer zweiten Probe invertieren die genannten Autoren den Rohrzucker durch Kochen mit Essigsäure¹⁾, wobei sie voraussetzen, daß das Dextrin dabei nicht angegriffen wird, und titrieren wieder. Es ist dann die Differenz zwischen der direkten und der letztgenannten Titrierung ein Maß für den Rohrzuckergehalt. Schließlich wird ein dritter Teil der Analysenflüssigkeit mittels Schwefelsäure in toto invertiert und danach gleich titriert. Die Differenz zwischen der zweiten und dritten Titrierung gestattet die vorhandene Dextrinmenge zu berechnen.

Der wunde Punkt der Methode steckt in der Annahme, daß unter diesen Versuchsbedingungen nur der Rohrzucker, und zwar vollständig, nicht aber das Dextrin durch Essigsäure aufgespalten werde, denn einerseits hat Schulze²⁾ gezeigt, daß das Dextrin mit Essigsäure eine sukzessive Umwandlung erfährt³⁾, andererseits ist die nur geringe Rohrzuckerinversionsfähigkeit der gewählten Säure bekannt. Obgleich Pellet⁴⁾ in einer besonderen Mitteilung die Angabe macht, daß die Essigsäure imstande sei, den Rohrzucker nach einer gewissen Zeit vollständig zu invertieren, ohne dabei die Dextrine und andere Körper anzugreifen⁵⁾, muß dies doch nach den Erfahrungen langjähriger Praktiker bezweifelt werden. Wohl läßt sich der Rohrzucker nach längerer Zeit durch Essigsäure vollständig invertieren, wohl ist auch Rohrzucker leichter angreifbar als Dextrin, aber der Unterschied ist nicht so groß, als daß nicht unter gleichen Versuchsbedingungen entweder Dextrin angegriffen oder aber der Rohrzucker unvollständig invertiert würde. Dem genannten Beispiel, welches zugleich die Schwierigkeiten zur Darstellung bringt, die der chemischen Analyse in solchen Kohlenhydratgemischen erwachsen, kann angereicht werden:

¹⁾ Siehe auch über Inversion mit Essigsäure Weber u. Pherson, Journ. Amer. Chem. Soc. 17 (1895) 320 Dieselben, Ebenda 17 (1895) 312, haben auch über die Rohrzuckerbestimmung neben Traubenzucker gearbeitet.

²⁾ Schulze, Zeitschr. f. anal. Chem. 24 (1885) 261.

³⁾ Nach Schoor, Rec. trav. chim. Pays-Bas 3 (1884) 18, wird das Dextrin schon durch Kochsalz, Natriumbikarbonat oder Glycerin und in noch erhöhtem Maß durch die vereinigte Wirkung von Glycerin und einem der angeführten Salze in Traubenzucker umgewandelt, und zwar in merklicher Weise schon bei gewöhnlicher Temperatur. Auch Soxhlet, Chem.-Ztg. 9 (1885) 319, betont die Leichtigkeit, mit der sich aus dextrinartigen Körpern Zucker bildet.

⁴⁾ Pellet, Compt. rend. 91 (1880) 303

⁵⁾ Ueber Ermittlung von Saccharose und Dextrin in Nahrungsmitteln nach einer von Lemeland, Journ. Pharm. Chim. [7] 2 (1910) 298, empfohlenen Methode siehe Vollaard, Ann. des Falsifications 4 (1911) 504.

Die Honiguntersuchung.

Der Honig, über dessen Zusammensetzung die nachstehende, in den wesentlichen Punkten mit den Angaben der Entwürfe zu Festsetzungen über Lebensmittel, herausgegeben vom kaiserl. Gesundheitsamt (Berlin 1912, S. 7), übereinstimmende Tabelle ¹⁾ orientiert:

	Wasser	Stickstoff-substanz	Lävulose	Dextrose	Invert-zucker	Rohrzucker ²⁾	Dextrine usw	Pollen und Wachs
Minimum	—	0,80 ‰	(27,36 ‰)	(22,28 ‰)	63,91 ‰	0,10 ‰	1,20 ‰	Spur
Maximum	—	2,50	(49,25)	(44,71)	79,12	(12,91) ³⁾	8,50	2,81
Mittel . .	18,96	1,08	(37,11)	(36,20)	78,31	2,68	2,89	0,71

	Asche	Phosphorsäure	Organische Säuren
Minimum . .	0,02	0,006	0,10
Maximum . .	0,68	0,088	0,21
Mittel . . .	0,24	0,028	0,11

kann hierbei nach folgendem, heute allerdings nicht mehr häufig benutzten Prinzip behandelt werden ⁴⁾:

Man vergüt vorerst mittels Preßhefe oder besser mit untergaurger rein-gezüchteter Bierhefe ⁵⁾ den vergärbaren Zucker ⁶⁾.

¹⁾ König, Untersuchung landwirtsch. u. gewerblich wichtiger Stoffe, 4. Aufl., Berlin 1911, S. 753.

²⁾ Auch ohne Zusatz von Rohrzucker und selbst ohne Fütterung der Bienen mit diesem Kohlenhydrat kann Naturhonig, namentlich Honigtauhonig, einen beträchtlichen Rohrzuckergehalt vortauschen, wie dies unter anderem aus der Schweiz. Honigstatistik 2 (1910) 8 hervorgeht. Es ruht dies daher, daß es üblich ist, die Gehaltszunahme an reduzierendem Zucker nach erfolgter Inversion, für welche Zunahme die durch die Säure angreifbaren Dextrine mit verantwortlich zu machen sind, ganz auf Rohrzucker umzurechnen.

³⁾ Bei abnorm hohe Rohrzuckergehalt steht mit der Lage der betreffenden Bienenstöcke in der Nähe einer Zuckerfabrik in Zusammenhang.

⁴⁾ Daneben existieren auch Honiguntersuchungsmethoden, die nur mit der einfachen Polarisation arbeiten, so Haeule, Die Chemie des Honigs, chemisch-analytische Prüfungsmethoden zur Erkennung von echten und mit Glukose oder Rohrzucker gefälschten Honigen, 2. Aufl., Straßburg 1892; vgl. auch Beckmann, Zeitschr. f. anal. Chem. 35 (1896) 268, und Fröhling, Zeitschr. f. öffentl. Chem. 4 (1898) 410, der die Biotation durch Zusatz von 1 oder 2 Tropfen Ammoniak ausschaltet.

⁵⁾ Da die Preßhefe die Honigdextrine rasch und vollständig vergärt, so schlägt v. Raumer (loc. cit.) die Verwendung von Bier- oder Weinhefe vor, gegenüber welchen Hefen die Honigdextrine viel widerstandsfähiger sind. Doch emp-

War der betreffende Honig unverfälscht, so soll er, wie Sieben¹⁾ annimmt, nach dieser Prozedur keine rechtsdrehenden oder durch Erhitzen mit Salzsäure in Zucker überführbaren Stoffe mehr enthalten, während ein Starkesirup nach derselben Behandlung durch schwer vergärbare dextrinartige Körper charakterisiert ist, die mit Salzsäure in reduzierenden Zucker überführbar sind. Sieben gibt die nachstehende, von Kayser²⁾ ebenfalls empfohlene und um ein wenig modifizierte Vorschrift, die jedoch nicht als einwandfrei betrachtet werden kann.

Man lost 25 g des fraglichen Honigs in Wasser, versetzt mit ca. 12 g stärkefreier Preßhefe, setzt 5 cem einer dünnflüssigen Weinhefe hinzu und verdünnt mit Wasser auf ca. 200 cem. Nachdem das Gemisch 48 Stunden der Gärung bei mittlerer Zimmertemperatur überlassen gewesen, fügt man Tonerdehydrat hinzu und füllt auf 250 cem auf. 200 cem des klaren Filtrates werden auf 50 cem abgedampft und die Polarisation im 200-mm-Rohr vorgenommen. Betrag der Gehalt an Starkesirup 5%, so drehte die Lösung um +1,2° (Wild); bei 10% um +3°; bei 20% um +7,2°; bei 40% um +18,4°, bei 50% um +22,2°. Da nun die Rechtsdrehung allein noch nicht beweiskräftig ist³⁾, so werden 25 cem der zum Polarisieren dienenden Lösung mit 25 cem Wasser und 5 cem konzentrierter Salzsäure 1 Stunde im siedenden Wasserbad belassen, dann neutralisiert und zu 100 cem aufgefüllt. Hierauf wird der gebildete Traubenzucker nach dem Verfahren von Allihn⁴⁾ bestimmt. Der aus dem gefundenen Kupferoxydul berechnete Zuckergehalt liefert, mit 40 multipliziert, die dem Gäruckstand von 100 g Honig entsprechende Menge Traubenzucker. Honig, der einen Zusatz von 5% Stäkezuckersirup erhalten hatte, ergab 1,472 g; bei 10% 3,240 g; bei 20% 6,392 g; bei 40% 8,854 g Traubenzucker für 100 g Honig⁵⁾, während der echte Bienenhonig nach Sieben nur einige Milligramm Traubenzucker enthalten soll, ein Wert, der höchstwahrscheinlich zu niedrig gegriffen ist. Kayser läßt noch

fehlt König (loc. cit. 4. Aufl., S 755) die maltosespaltende Weinhefe nur zur Kontrolle.

¹⁾ Nach Lenz, Chem.-Ztg. 8 (1884) 618, empfiehlt sich bei der Honiguntersuchung die rasche Vergärung nach Boussingaults Vorschrift.

²⁾ Sieben, Zeitschr. d. Vereins f. Rübensuckerind. d. Deutschen Reiches (1884) 887.

³⁾ Kayser, Ber. üb. d. 4. Versamml. v. bair. Vertretern d. angew. Chem., Berlin 1886, S. 91.

⁴⁾ Amthor, Repert. f. anal. Chem. 4 (1884) 361, 5 (1885) 163, Amthor u. Stern, Zeitschr. f. angew. Chem. (1889) 575; Bensemann, Ebenda (1888) 117; v. Raumer, Ebenda (1889) 607, (1890) 421, Mader, Archiv f. Hygiene 10 (1890) 399; Haenle u. Amthor, Ber. üb. d. 6. Versamml. d. freien Verein. bayr. Chemiker, 1887, S. 61, haben gegenüber Lenz, Repert. f. anal. Chem. 4 (1884) 371 und Sieben (loc. cit.) darauf hingewiesen, daß auch in ganz unverfälschten Honigen eine rechtsdrehende, dextrinartige Substanz vorkommt, die je nach der Art der Hefe (loc. cit.) und den Arbeitsbedingungen schneller oder langsamer eliminiert werden kann.

⁵⁾ Vgl. das Kapitel: Katalyse durch Hydroxylionen; siehe Fresenius, Anleitung z. quant. Analyse, Bd. 2, 6. Aufl. 1896, S. 595.

⁶⁾ Auf diese Weise soll ein Zusatz von mehr als 5% Starkesirup mit Sicherheit erkannt werden.

1% Dextrose, aus dem invertierten Gärückstand berechnet, zu Musculus und Stern fanden sogar in einem natürlichen Honig 2,27%, und v. Baumer gibt an, daß 1 g des Dextrins (Gärückstand) des natürlichen Honigs vor der Inversion 0,455 g und nach der Inversion 1,2 g Kupferoxyd reduzierte.

Erwähnt sei ferner das von Sieben bei Honiguntersuchungen angewandte, in der Praxis ebenfalls wenig mehr benutzte Verfahren der Zerstörung der Lävulose mittels konzentrierter Salzsäure¹⁾. Dabei werden die Dextrine des Starkezuckersirups in Dextrose übergeführt, und Sieben schließt dementsprechend aus einem Dextrosegehalt im Honig, der mehr als 2,5% beträgt, auf eine Verfälschung durch Zusatz von Stärkezuckersirup. Sieben gibt für die Lävulosezerstörung folgende Vorschrift:

100 ccm einer Lösung, die 2,5 g eines Gemisches von Dextrose und Lävulose enthält, werden mit 60 ccm einer 6fach normalen Salzsäure 3 Stunden in einem mit lose eingehängtem Trichter bedeckten Kolben im kochenden Wasserbad erhitzt, dann sofort abgekühlt, mit 56–58 ccm 6fach normaler Natronlauge neutralisiert, auf 250 ccm gebracht und die Dextrose in 25 ccm der filtrierten Lösung nach Allihn bestimmt.

Auch dieses Verfahren²⁾ krankt wie die vorhin angegebene Methode daran, daß ein Mehrgehalt an Dextrose auch durch ein dem natürlichen Honig eigen- tümliches Dextrin veranlaßt sein kann³⁾.

Um die stark rechtsdrehende Substanz, welche dem Gallisin des Stärke- sirups sehr ähnelt, sowie Invertzucker und Rohrzucker⁴⁾ im Honig zu bestimmen, verfährt Mader (loc. cit.) folgendermaßen:

15 g Honig werden in Wasser bei 17,5° C gelöst und auf 100 ccm gebracht. 20 ccm dieser Lösung werden auf 250 ccm aufgefüllt und der Invertzucker in 25 ccm nach Allihn bestimmt. Eine andere Portion von 20 ccm wird mit 195 ccm Wasser verdünnt und mit 5 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,12) bei 60° C

¹⁾ Siehe darüber auch Dammüller, Zeitschr. f. Zuckerind. 38 (1889) 742, 751. Derselbe empfiehlt statt 3stündiges Erhitzen nur 1½stündiges. Schon unter gewöhnlichen Bedingungen kann bisweilen eine geringe Lävulosezerstörung bei der Inversion stattfinden, weshalb Lindet, Compt. rend. 109 (1889) 115, wie auch Courtonne, Sucr. indigène 35, 490, vorschlagen, die Inversion mit Salzsäure in Gegenwart von Zink auszuführen.

²⁾ Ueber die Alkoholfällung der Dextrine und der Zuckerbestimmung im Filtrat nach Saccus-Soxhlet siehe König u. Kaisch, Zeitschr. f. anal. Chem. 34 (1895) 1.

³⁾ v. Planta-Reichenau, Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. (1880) Nr. 21, hat als „sicherstes Mittel, um Kunsthonig (Glukose) von Bienenhonig zu unterscheiden“, den reduzierenden Zucker vor und nach der Inversion (durch Kochen mit 2%iger Schwefelsäure) ermittelt. Die Voraussetzung jedoch, auf welche v. Planta seine Methode gründet, daß nämlich die im Handel gebrachte „Glukose“, aus der der „Hotelhonig“ im wesentlichen besteht, durch einen regelmäßigen Dextringehalt charakterisiert werde, ist von Hager, Pharm. Zentralh. 21 (1880) 208, widerlegt worden. Hager weist darauf hin, daß auch dextrinfreie „Glukose“ in den Handel kommt oder wenigstens nahezu dextrinfreie Präparate.

⁴⁾ Der natürliche Honig kann bis 10% Rohrzucker enthalten. Mehr wird als Verfälschung betrachtet.

$\frac{1}{3}$ Stunde erhitzt. Nach vollzogener Inversion wird mit konzentrierter Natriumkarbonatlösung neutralisiert, auf 250 ccm aufgefüllt, filtriert und 25 ccm¹⁾ mit Fehlingscher Lösung genau 2 Minuten gekocht. Der Rohrzuckergehalt ergibt sich aus der mit 0,95 multiplizierten Differenz zwischen der Anzahl der gefundenen Prozente in der invertierten und der nicht invertierten Lösung. Das Filtrat²⁾ wird nun nach dem Neutralisieren der alkalischen Kupferlösung mit Salzsäure einer erneuten Inversion unterworfen, indem man mit 10% im Ueberschuß zugesetzter konzentrierter Salzsäure 2 Stunden im siedenden Wasserbade erhitzt. Dann wird auch diese Portion mit Natriumkarbonatlösung neutralisiert, auf 200 ccm aufgefüllt und in 50 oder 100 ccm mit 60 ccm Fehlingscher Lösung der Zucker sofort bestimmt. Die dabei gefundene Kupfermenge entspricht bei reinem Honig dem „Gallisin“.

Die erwähnten Verfahren können jedoch, wie schon gesagt, nicht als in der Praxis beliebte und gebräuchliche Methoden betrachtet werden. Nichtsdestoweniger finden sie sich auch in den jüngsten Auflagen der lediglich praktischen Zwecken dienenden Handbücher aufgeführt. Es konnte daher das vorliegende Buch, bei dem die praktische Seite weit mehr als bei jenen zurücktreten darf, erst recht nicht an den vom Standpunkt der Katalyse wichtigen älteren Methoden der Honiguntersuchung vorübergehen.

Faßt man die Resultate über die Honiguntersuchung auf Grund der Inversionsmethode zusammen, so erkennt man aus den vorhin besprochenen Gründen, daß gegenüber derselben Vorsicht geboten ist, insbesondere dann, wenn es sich um den Nachweis der häufigsten Verfälschung, derjenigen mit Stärkesirup handelt, denn hier können die von Sieben bei der Ausarbeitung seines Verfahrens übersehenen, aber mit keinem der bekannten Dextrine identischen³⁾ Eigendextrine⁴⁾ des Honigs zu Täuschungen führen.

Das von Haenle⁵⁾ ausgearbeitete dialytische Verfahren schien anfangs ein Mittel an die Hand zu geben, echten und mit Stärkesirup verfälschten Honig scharf zu unterscheiden und damit in die Lucke der katalytischen Methode ein-

¹⁾ In Fällen, wo der Rohrzuckergehalt sehr beträchtlich ist, werden nur 20 ccm der Lösung und 5 ccm Wasser genommen.

²⁾ Es darf durch das Auswaschen noch nicht zu stark verdünnt sein.

³⁾ Das Honigdextrin ist höchstwahrscheinlich als Triose anzusprechen; zum mindesten haben die kryoskopischen Untersuchungen von Barschall, Arbeit a. d. kaiserl. Gesundheitsamt 28 (1908) 405, und die viskosimetrischen Untersuchungen von v. Fellenberg, Mitteil. a. d. Gebiet d. Lebensmitteluntersuchung u. Hygiene 2 (1911) 161, zu Ergebnissen geführt, die sich kaum anders als in diesem Sinn deuten lassen. Die Ähnlichkeit mit dem von Schmitt u. Cobenzl, Ber. d. chem. Ges. 16 (1884) 1000, entdeckten Gallisin des Stärkesirups, das nach Scheibler u. Mittermaier, Ebenda 24 (1884) 301, als Isomaltose (rückgebildet aus den Spaltprodukten durch die beschleunigende Wirkung der Wasserstoffionen auf die Gegenreaktion) zu deuten wäre, spricht ebenfalls für einen einfachen Bau des Honigdextrins.

⁴⁾ Vgl. die ältere Annahme von Hilger u. Wolff, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 8 (1904) 110, wonach die Honigdextrine als Achloodextrin anzusprechen waren.

⁵⁾ Haenle, Chemie des Honigs, vgl. König, Handb., 3. Aufl. 1906, S. 598.

zuspringen. Doch stehen diesem Verfahren, nach welchem die Honigdextrine als leicht, die Stärkesirupdextrine dagegen als schwer dialysierbar betrachtet werden, ebenfalls Bedenken entgegen, welche der Einbürgerung der Methode in der Praxis der Honiguntersuchung im Wege sind. Bei diesem Stand der Dinge ist es um so beachtenswerter, daß jüngst von der Revisionskommission des schweizerischen Lebensmittelbuches auch Anträge für die Revision des Abschnittes Honig und Honigsurrogate (Kunsthonig) eingebracht worden sind, welche das Extrakt dessen enthalten, was sich an allen schweizerischen, mit Lebensmitteluntersuchungen betrauten staatlichen Laboratorien am besten bewahrt hat. Für die „Prüfung auf das optische Verhalten“ wird hier (S. 5) folgende Vorschrift gegeben.

„1. 10 g Honig werden in einem Becherglase abgewogen und mit 80 ccm Wasser durch Erwärmen und einmaliges Aufkochen in Lösung gebracht. Die Lösung wird quantitativ in einen 50-ccm-Meßkolben gespült, mit 2 ccm, eventuell mehr, Bleiessig versetzt und nachher bei 15° auf 50 ccm aufgefüllt, gut durchgemischt, durch ein trockenes Filter filtriert und polarisiert. (Wenn auf Zusatz von Bleiessig kein Niederschlag entsteht, wird 1 ccm gesättigte Kochsalzlösung hinzugefügt.)

„2. 10 g Honig werden, wie unter 1. angegeben, gelöst, mit 1 Vol. % HCl¹⁾ während einer halben Stunde im Wasserbade erhitzt, neutralisiert und wie bei 1. angegeben, weiter behandelt. Durch Multiplikation mit 5 · 8 erhält man in beiden Fällen die Polarisation einer 38,8%igen Honiglösung. Die Polarisation ist in Winkelgraden anzugeben. Durch Multiplikation der Differenz beider Drehungen mit dem Faktor 1,7172 erhält man den Gehalt des Honigs an Saccharose in Prozenten²⁾.

„3. Polarisation nach Ausfällung der Dextrine³⁾. 10 g Honig werden in einem Erlenmeyerkolben von 200 ccm Inhalt mit 2 g Wasser geschmolzen und allmählich unter beständigem Umschütteln mit 125 ccm absolutem Alkohol versetzt. Nach 24 Stunden wird filtriert, der Alkohol abdestilliert, der Rückstand mit Wasser unter Zusatz von Bleiessig auf 50 ccm gebracht, polarisiert und die Polarisation auf eine 38,8%ige Honiglösung umgerechnet. Diese Bestimmung ist nur bei rechtsdrehenden Honigen auszuführen.“

Nicht minder wichtig als diese Vorschläge sind die auf die katalytischen Methoden der Honiguntersuchung bezüglichen amtlichen Vorschriften, welche sich in den vom kaiserlichen Gesundheitsamt in Berlin 1912 herausgegebenen Entwürfen zu Festsetzungen über Lebensmittel, S. 11 u. 12 finden. Für die Bestimmung der Saccharose wird hier vorgeschrieben, 10 gr Honig in einem Meßkolben von 100 ccm Inhalt in 75 ccm Wasser zu lösen, mit 5 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 die Inversion durch Erwärmen auf 67—70° im Wasserbad in 2½—5 Minuten und Innehaltung dieser Temperatur während weiterer 5 Minuten bei häufigem Umschütteln durchzuführen, dann rasch zu kühlen, mit Alkalilauge zu versetzen, bis die Reaktion nur mehr schwach sauer reagiert, und auf 100 ccm aufzufüllen. Ein Teil der Lösung dient zur Bestimmung des Gesamtzuckers gemäß den Vorschriften der namlichen amtlichen Publikation. Die Dif-

¹⁾ 1 Teil konzentrierte Salzsäure auf 100 Teile Honiglösung.

²⁾ Lehmann u. Stadlinger, Ztschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 13 (1907) 419.

³⁾ König u. Karsch, Ztschr. f. anal. Chem. 34 (1895) 13.

ferenz des als Invertzucker berechneten Gesamtzuckers und des direkt reduzierenden Zuckers ergibt, mit 0,95 multipliziert, die Saccharosequantität

Die invertierte Honiglösung dient ferner zum polarimetrischen Vergleich mit einer nicht der Inversion unterworfenen, gleich hergestellten Honiglösung. Auch zur Prüfung auf eine Verfälschung mit den Dextrinen des Stärkesirups hat die kompetente reichsdeutsche Amtsstelle Verordnungen gegeben (S. 12).

Außer diesen Vorschlägen ist die im Laboratorium des schweizerischen Gesundheitsamtes von v. Fellenberg¹⁾ ausgearbeitete viskosimetrische Methode der Honiguntersuchung sehr bemerkenswert, nach welcher sich häufig mit Stärkesirup verfälschter Honig durch seine höhere Viskosität, mit Invertzucker verfälschter Honig dagegen durch seine geringere Viskosität von Naturhonig unterscheiden läßt. Auch leistet die Fällungsreaktion mittels Alkohol und Salzsäure, welche Fiehe²⁾ ausgearbeitet hat, zu demselben Zweck sehr gute Dienste, da sich ein Stärkesirupsatz durch eine milchige Trübung verrät. Alle die genannten Unterscheidungsmerkmale hängen eng mit dem komplexeren Bau der Stärkesirupdextrine gegenüber den Honigdextrinen zusammen.

Die Säurespaltung der Stärke.

Wir kommen nun zur Ermittlung des hochmolekularen Polysaccharids, der Stärke, deren Komplexizität unter den Kohlenhydraten nur noch durch die Cellulose übertroffen wird.

Um die Säurespaltung der Stärke zur analytischen Ermittlung dieses wichtigen Stoffes mit Erfolg in Anwendung zu bringen, kam es darauf an, diese Spaltung so eingreifend zu gestalten, daß die gesamte Stärke in Dextrose übergeführt wird. Zugleich darf aber die Dextrose bei dem Prozeß keine Schädigung erfahren. Daß es nicht ganz leicht war, dieser doppelten Bedingung zu genügen, zeigen die vielen aufgestellten und dann nach einiger Zeit wieder verlassenen Vorschriften³⁾. Nach Harvey⁴⁾ leidet z. B. die Heinsche Salzsäurespaltungsmethode der Stärke an dem Uebelstand, daß sie eine partielle Dextrosezersetzung mit sich bringt, wodurch die Stärkemenge natürlich zu niedrig gefunden werden muß.

Zu niedrige Resultate werden aber anderseits auch erhalten, wenn nicht alle Stärke in Zucker übergeführt wird. Philipp⁵⁾ betonte, daß dies der Fall ist, wenn zu wenig Säure in Anwendung kommt.

¹⁾ v. Fellenberg, loc. cit. S. 156, Fußnote 3.

²⁾ Fiehe, Zeitsch. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 18 (1909) 80.

³⁾ Siehe über die Geschichte der Stärke und der Verwandlungen derselben Brown u. Heion, Ann. d. Chem. 199 (1879) 165; O'Sullivan, Bull. Soc. Chim. Paris [8] 32 (1904) 1175; Journ. Chem. Soc. 85 (1904) 616; Musculus u. Gruber, Zeitschr. f. physiol. Chem. 2 (1878) 177; Zeitschr. f. anal. Chem., Ref. 18 (1879) 109.

⁴⁾ Harvey, Analyst 11, 221.

⁵⁾ Philipp, Zeitschr. f. Chem. (N. F.) 3 (1867) 1400.

Doch auch zu hohe Resultate können bei gewissen Untersuchungsmaterialien erhalten werden. So haben sich Filsinger¹⁾ und Will²⁾ gegen die Anwendung der direkten Salzsäureinversion bei der Prüfung von Preßhefe auf einen Starkemehlzusatz ausgesprochen, da nach den genannten Forschern bei dieser Prozedur aus der Hefe selbst reduzierende Substanzen entstehen³⁾.

Die erste Vorschrift zur quantitativen Bestimmung der Stärke, welche sich Anerkennung verschafft hat, ist diejenige von Sachsse⁴⁾.

Das Sachssesche Verfahren haben Gerber und Radenhausen⁵⁾ sowie Winton⁶⁾ und Reinke⁷⁾ zur Prüfung auf unlos-

¹⁾ Filsinger, Chem.-Ztg. 18, 1842.

²⁾ Will, Forschungsber. üb. Lebensmittel usw. 2 (1895) 143

³⁾ Nach Will empfiehlt sich dagegen die Anwendung der im folgenden (Fußnote, S 162) angegebenen Arbeitsmethoden. Außerdem gibt Will an, daß man auf mikroskopischem Wege einen künstlichen Starkezusatz zur Preßhefe von der Stärke, die aus dem zur Herstellung verwendeten Rohmaterial stammt, unterscheiden kann, indem im letzteren Fall die Starkekörner Spuren von Versuckerung aufweisen. (Konzentrische oder exzentrische Spaltung, unregelmäßige Risse, Lösung der inneren Teile oder wenigstens stark hervortretende Schichtung.) Demgegenüber zeigt die künstlich zugesetzte Stärke intakte Körner.

⁴⁾ Nach Sachsses Arbeitsmethode [Sachsse, Chem. Zentralbl. 8 (1877) 732] werden 2,5—3 g bei 100° getrockneter Stärke mit 200 ccm Wasser und 20 ccm Salzsäure 3 Stunden am Rückflußkühler im lebhaft siedenden Wasserbad erhitzt, nach welcher Zeit die Umwandlung beendet sein soll. Der geringe, hauptsächlich aus Zellmembranen bestehende Rückstand wird abfiltriert und gewogen. Das Filtrat wird mit Kalilauge neutralisiert, auf 500 ccm verdünnt und der Zucker darin mit Fehlingscher Lösung bestimmt, wobei 108 Traubenzucker 99 Stärke entsprechen, resp. nach Salomon, Repert. anal. Chem. (1881) 274, 111,1 Zucker, 100 Stärke. Die Vorschläge, mit welchem Faktor die gefundene Dextrosemenge multipliziert werden muß, differieren übrigens ein wenig. Soxhlet, Wochenschrift f. Brauerei (1885) 193, multipliziert die gefundene Dextrosemenge mit 0,94; Sostegni, Studi e ricerche istituite nel laboratorio di chimica agraria di Pisa 6, 48, Chem. Zentralbl., Ref. 58 (1887) 896, mit 0,935, Rössing, Zeitschr. f. öffentl. Chem. (1904) 61, mit 0,93; Ost, loc. cit mit 0,925; Lintner u. Düll, Zeitschr. f. angew. Chem. 4 (1891) 537, mit 0,941. Trotzdem halten Lintner und Düll eine Berechnung mit dem theoretischen Faktor 0,9 bisweilen für angezeigt, so bei der Stärkebestimmung in Cerealien, wo sich die Fehler kompensieren. Auch König, Untersuch. landwirtsch. u. gewerblich. wicht. Stoffe, 4. Aufl. 1911, S 280, 282, empfiehlt für die Umrechnung der Glukosemenge auf Stärke die Multiplikation mit dem Faktor 0,9.

⁵⁾ Gerber u. Radenhausen, Forschung auf dem Gebiet der Viehhaltung, 1879, S. 322.

⁶⁾ Winton, jr., Report of the Connecticut agricultural experiment station for 1887, 128; Journ. of analytical chemistry [2] 2, 149.

⁷⁾ Reinke, Zeitschr. f. Spiritusund. 14 (1891) 332.

liche Kohlenhydrate mit gutem Erfolg angewandt, und Ost¹⁾ hält die Sachs'sche Vorschrift für die empfehlenswerteste²⁾. Auch Liebermann³⁾ hat eine Methode der Direktinversion mit Salzsäure, bei der die relativen Mengenverhältnisse der Stärke und des Katalysators andere sind, in Vorschlag gebracht, und Rössing (loc. cit. S. 159) hat eine solche 1904 empfohlen. Es ist diese Vorschrift wie diejenige Liebermanns und das von Lenz für die Bestimmung der Stärke im Pfeffer vorgeschlagene Direktinversionsverfahren auch in die neueste Lehrbuchliteratur übergegangen⁴⁾. Allerdings wurde von anderer Seite darauf aufmerksam gemacht, daß beim Verfahren der direkten Inversion mit starken Säuren auch ein Teil der Zellulose und ähnlicher Körper der Verzuckerung unterliegt, und es ist daher zur Vermeidung dieses Uebelstandes vorgeschlagen worden, erst auf gelindem Wege eine Lösung der Stärke anzubahnen und erst die von der Zellulose und den Pektinkörpern abfiltrierte Stärkelösung der energischen Inversion mit starken Säuren zu unterwerfen⁵⁾. Man hat auch den Versuch gemacht,

¹⁾ Ost, Chem. Ztg. 19 (1895) 1502.

²⁾ Ähnlich lautet die Vorschrift von Bauer, Oesterr. Zeitsch. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. 18 (1889) 424, nach welcher 3 g Stärke mit 20 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,125) 2—3 Stunden erhitzt werden. Bei 4 Stunden währendem Erhitzen findet Dextrosezersetzung statt. (Unter Druck wird 2 Stunden mit 50 ccm 1/2%iger Salzsäure pro 5 g Stärke erhitzt) Nach Lintner, Zeitsch. f. angew. Chem. (1891) 588, genügen bei der angegebenen Zeit 15 ccm Salzsäure vollständig. Allihn, Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerind. 20, 786, hat seine frühere Angabe über die günstigste Salzsäuremenge (2,2%ige Salzsäure bei 3stündiger Kochdauer) dahin abgeändert, daß er eine 2%ige Salzsäure bei einer Kochdauer von 1 1/2 Stunden als besonders vorteilhaft betrachtet. Guichard, Journ. Pharm. Chim. [5] 25 (1892) 394, empfiehlt, die Saccharifikation statt mit Salzsäure mit 10%iger Salpetersäure durchzuführen [siehe ferner Salomon, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 28 (1888) 82; Schulze, Ebenda 28 (1888) 311; Petit, Compt. rend. (1875) 589; Bull. Soc. Chim. (1875) 519; Bondonneau, Compt. rend. 81 (1875) 1210; Bull. Soc. Chim. [Nouv. Ser.] 25 (1876) 2; Plarce, Pat. 1873; Musculus u. v. Mering, Zeitschr. f. physiol. Chem. 2 (1878) 408; Allihn, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] (1880) 48; Dieissen, Chem. Zentralbl. 1903 I, 698]

³⁾ Liebermann, siehe Saale, Fabrikation der Kartoffelstärke, 1897, S. 491

⁴⁾ Siehe Post-Neumann. 3. Aufl., Braunschweig 1909, 2, 367, 368; König, loc. cit. 4. Aufl. 1911, S. 282

⁵⁾ Erwähnt sei, daß Delbrück, Dingle's polyt. Journ. 236 (1880) 322, auf Versuche von Stumpf, Ebenda 232 (1879) 250, hin den Stärkeanteil des unlöslichen Rückstandes von Kartoffel- und Getreidemaischen ohne Säure, einzig durch Anwendung von Hochdruck in Lösung gebracht hat, und auch noch in der letzten Auflage von König, Untersuch. landwirtsch. u. gewerblich. wicht. Stoffe, 1911, S. 281, wird der einfache Hochdruckaufschluß empfohlen, nach welchem 3 g Substanz (bzw. bei zucker- oder dextrinhaltigen Stoffen der Rückstand nach der

die Verzuckerung zelluloseartiger Materialien bei dem Saccharifikations-prozeß stärkehaltiger Produkte dadurch zu umgehen, daß man dieselben

Wasserextraktion) im bedeckten Zinnbecher von 150—200 ccm Inhalt mit 100 ccm Wasser 3—4 Stunden im Soxhlet'schen Dampftopf bei 3 Atmosphären Druck erhitzt werden, nach welcher Zeit der abfiltrierte Rückstand keine Jodreaktion (mikrochemisch) mehr geben soll. An 200 ccm des auf 250 ccm aufgefüllten Filtrates wird dann durch 3stündiges Erhitzen am Rückflußkühler im kochenden Wasserbad mit 20 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,125 die Spaltung durchgeführt, mit Natronlauge nahezu neutralisiert, auf 500 ccm aufgefüllt, die Glukose nach Meißl-Alilin bestimmt und mit 0,9 multipliziert. Als Fehlerquelle fallen Hydrolyseierung von Hemizellulosen (Pentosane), Karamelaerung und Reversion des gebildeten Zuckers zu nichtreduzierenden, höheren Kohlenhydraten ins Gewicht. Siehe auch den ähnlichen Anschluß von König u. Suthoff, Landwirtsch. Versuchsstat 70 (1909) 848. Die von Wohler (Brief an Liebig, Februar 1889) zuerst eingeführte Methode, die Körper bei hoher Temperatur unter Druck zu behandeln, ist von Givon, Dusart und Bardy (Paris) unter Anwendung von 3—4 Atmosphären auf die Verzuckerung von Stärke übertragen worden (Pat. vom 18. März 1872). Nach dem Abfiltrieren von dem unlöslichen Rest wird das Filtrat 3 Stunden mit Säure bei 140° invertiert, wobei es sich als vorteilhaft erwiesen hat, vorher bei 50° etwas Malzauszug auf die Flüssigkeit einwirken zu lassen. In analoger Weise verfuhr Maercker, Dinglers polyt. Journ. 236 (1880) 821, nachdem er den Rückstand der Kartoffel- und Getreidemaischen durch Auswaschen mit Wasser von Dextrin und Zucker befreit, getrocknet und gepulvert hatte. Denn beim direkten Erhitzen des so behandelten Rückstandes mit 1%iger Schwefelsäure in einer Druckflasche [siehe Alilin, Zeitschr. d. Vereins f. Rübensukkerind. (1888) 791] fielen die Resultate durch die Mitverzuckerung nicht stärkeartiger Produkte zu hoch aus. Nach Maercker, Landwirtsch. Versuchsstat 25 (1879) 107, geschieht also die Auflösung durch Kochen mit Wasser unter Druck, wobei die Lösung meist noch durch die Einwirkung von Malzextrakt ergänzt wird. An anderer Stelle gibt Maercker, Chem.-Ztg. 9 (1885) 319; siehe auch Maercker u. Morgen, Dinglers polyt. Journ. 265 (1887) 282; Maerckers Handb., 4. Aufl., S. 84, an, die Bestimmung des Stärkemehls in Körnerfrüchten durch sukzessive Behandlung mittels Malzauszugs, Weinsäure, erhöhtem Druck und Salzsäure durchzuführen. In der 7. Aufl. seines Handbuchs der Spiritusfabrikation, Berlin 1898, S. 111, hat jedoch Maercker dieses Hochdruckverfahren als nicht mehr zutreffend verlassen und empfiehlt statt dessen eine andere Art des Diastaseschlusses. Doch spricht sich König, loc. cit. 4. Aufl. 1911, S. 281, dahin aus, daß sich dieses Verfahren von Maercker „höchstens für die Bestimmung der Stärke in Kartoffeln“ eigne und schon bei der Stärkebestimmung bei Getreidearten unsicher werde. Dieses Urteil wurde sich wohl auch beziehen auf das analoge Verfahren von Faulenbach, Zeitschr. f. physiol. Chem. 7 (1882/83) 510, wonach die Stärke bei deren Bestimmung in Nahrungsmitteln erst durch 15 Tropfen Diastaseflüssigkeit, nach Faulenbachs Vorschrift hergestellt, aufgeschlossen, nach erfolgter Lösung von der Zellulose abfiltriert und danach die vollständige Inversion mit 25 ccm konzentrierter Salzsäure durch 3stündiges Erhitzen auf dem Wasserbad bewerkstelligt, die Flüssigkeit neutralisiert und der Zucker in gewohnter Weise bestimmt wird, sowie für das ebenfalls ähnliche Ver-

unter Druck direkt mit organischen Säuren invertiert¹⁾. Immerhin wird man auch bei der Anwendung von Milchsäure und Salizylsäure als

fahien von O'Sullivan, Journ. Chem. Soc. London 45 (1884) 1; siehe Derselbe, Monit. scient. (1874) 210, für die Stärkebestimmung im Getreide, wobei vorerst alle etwa störenden Substanzen durch Behandlung des Untersuchungsobjektes mit verschiedenen Lösungsmitteln eliminiert werden, und für die vielen im folgenden angeführten, auf dem nämlichen Aufschlußprinzip basierenden Vorschläge. So hat Reinke, Zeitschr. f. Spiritusind. 10 (1887) 117; siehe auch Dinglers polyt. Journ. 268 (1888) 91, für die Stärkemehlbestimmung ohne Anwendung von Hochdruck, die sich bei Nahrungs- und Genußmitteln nach Reinke nicht empfiehlt, die Vorschrift gegeben, 3,0 g der äußerst fein pulverisierten Substanz mit 50 ccm Wasser zum Sieden zu erhitzen und dann nach dem Abkühlen auf 82,5° mit 0,05 g Diastase (nach Lintner) 1 Stunde bei dieser Temperatur sich selbst zu überlassen. Hierauf verdünnt man mit Wasser auf 250 ccm und filtriert, worauf 200 ccm durch 2¹/₂stündiges Erhitzen mit 15 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,125) auf 100° invertiert werden. Dann wird nach der fast vollständigen Neutralisation mit Natronlauge auf 500 ccm aufgefüllt und in 25 ccm der Zucker mit Fehling'scher Lösung bestimmt. Die in der Praxis der Stärkebestimmung lange Zeit beliebten Verfahren von Maercker und Reinke hat Lintner, Zeitschr. f. angew. Chem. (1898) 726; Maercker-Delbrück, Spiritusfabrikation, 8 Aufl., S. 189, Post-Neumann, Chem.-techn. Analyse 2 (Braunschweig 1909) 369, kombiniert. Danach werden 3 g der feingemahlten Substanz mit 50 ccm Wasser im siedenden Wasserbad gründlich verkleistert, auf 70° abgekühlt, mit 20 ccm Malzauszug (20 g Schrot von leichtem Darrmalz mit 200 ccm Wasser während 2 Stunden am Ruhrwerk extrahiert und klar filtriert) versetzt und 20 Minuten bei 70° C. digeriert. Danach fügt man 5 ccm einer 1%igen Weinsäurelösung hinzu und erhitzt ¹/₂ Stunde im Dampftopf unter 3 Atmosphären Druck, kühlt auf 70° ab und digeriert nochmals mit 10 ccm Malzauszug, bis die Jodreaktion nicht mehr wahrnehmbar ist und alle Stärkepartikel verschwunden sind, füllt auf 250 ccm auf und invertiert 200 ccm des Filtrates nach der Vorschrift von Maercker. Auch Will, Forschungsber. über Lebensmittel usw. 2 (1895) 148, empfiehlt bei Stärkebestimmungen in Preßhefe an Stelle der Direktinversion folgendes Verfahren. Man erwärmt 10 g Preßhefe mit 100 ccm Wasser während 20 Minuten auf 60–70°, um die Stärke zu verkleistern. Dann digeriert man ¹/₂ Stunde bei 60° mit 10 ccm normalem Malzextrakt (100 g Grünmalz auf 500 ccm Wasser), füllt auf 250 ccm auf, filtriert, invertiert 200 ccm des Filtrats mit 15 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,125), neutralisiert und bringt auf 500 ccm. In dieser Lösung wird die Dextrose in gewöhnlicher Weise bestimmt. Für die Ermittlung eines Stärkemehlsatzes in Würsten hatte schon Amthor eine Vorbehandlung mit Diastase empfohlen, während ohne Mithilfe von Diastase mittels direkter Säureinversion Frickhinger, Arch. d. Pharm. 215 (1879) 235, bei dem nämlichen Objekt und Burkhard, Chem.-Ztg. 11 (1887) 1158, beim Nachweis und der direkten Bestimmung von Stärke in dextrinhaltigen Flüssigkeiten gearbeitet hat. Amthor, Repert. d. anal. Chem. 2 (1882) 356, hat vorgeschlagen, 10 g möglichst gut zerkleinerte Wurst längere Zeit mit Wasser zu kochen. Dann laßt man auf 70° abkühlen, setzt etwas Diastase zu und digeriert 1 Stunde bei der nämlichen Temperatur. Hierauf kocht man einmal auf, filtriert und dampft das Filtrat, nachdem man

bloßes Aufschlußmittel an Stelle der Diastase den weiteren Uebelstand einer partiellen Verzuckerung nicht stärkeartiger Beimengungen in

den Filterrückstand gut ausgewaschen hat, auf 75 ccm em. Nun fügt man 5 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,24) hinzu und erhitzt 3 Stunden in einer Druckflasche im Kochenbad. Danach titriert man den entstandenen Traubenzucker mit Fehlingscher Lösung und rechnet durch Multiplikation der gefundenen Dextrose mit 0,9 auf Stärke um (111,11 Traubenzucker = 100 Stärke). Die zur Verwendung kommende Diastase kann z. B. nach der von Medicus u. Schwab, Ber. d. chem. Ges. 12 (1879) 1285, ebenfalls zur Bestimmung von Stärkemehl in Wurst angegebenen Weise bereitet werden. Man zerstößt 5 g Malz und digeriert mit 50 ccm Wasser 1½ Stunden bei 30–40°. Von dieser Lösung verwendeten Medicus und Schwab auf 20 g Wurst 15 ccm. Will man sich die hier notwendige Kontrollinversion mit der nämlichen Salzsäure in der gleichen Quantität Malzauszug und die Traubenzuckerbestimmung in der invertierten Diastaselösung sparen, so kann man auch die Diastase in der früher angegebenen Weise in Anwendung bringen und 1 mg Glukose vom gefundenen Traubenzucker abziehen.

Medicus und Schwab (siehe im folgenden) sowie Anthor gaben also dem Aufschlußverfahren mit Diastase den Vorzug, und v. Milkowski, Zeitschrift f. anal. Chem. 29 (1890) 134, der sowohl nach der Methode Asboths, Chem.-Ztg. 12 (1888) Nr. 42; Zeitschr. f. ges. Brauwesen 12 (1889) 266, wie nach derjenigen von Maercker sehr gute Resultate erzielt hat, hält es auf Grund der Arbeiten von Maercker, Morgen, Stumpf und Delbrück keineswegs für angängig, bei der Untersuchung von Getreide direkt zu invertieren. Chittenden, Studies from the laboratory of physiol. Chemistry Sheffield scientific school for the year 1884/85, S. 121; Ref. in Journ. anal. Chem. [2] 2, 153, schlug vor, die Stärke anstatt mit Diastase mit Speichel aufzuschließen, den man zuvor mit Salzsäure ganz genau neutralisieren muß [siehe auch Bourquelot, Compt. rend. 104 (1887) 71, 177, 576], nachdem man bis zum Verschwinden der Blaufärbung mit Jod digeriert hatte, invertierte man die Stärke nach Sachsse's Vorschritt

¹⁾ Francke, Zeitschr. f. Spiritusind. [N. F.] 5 (1882) 306, hat dementsprechend das Stärkemehl in Kornerfrüchten in der Weise bestimmt, daß er das Untersuchungsmaterial mit Wasser und weniger als 0,5 % Milchsäure im ausgeschmolzenen Rohr erhitzte. Soxhlet, Zeitschr. f. anal. Chem. 22 (1889) 100, hat jedoch festgestellt, daß die Milchsäure nur eine unvollkommene Saccharifikation bewirkt. Es muß demnach die Saccharifikation gänzlich unvollkommen sein nach dem älteren Verfahren von Bachet und Savalle, D.R.P. Nr. 1887 vom 9. Dezember 1877, welche die Stärke nur mit Kohlensäure unter Druck bei 60° behandelten nach dem Erleichtern der Saccharifikation durch Kleberzusatz. Soxhlet, Zeitschr. d. Vereins f. Rübenzuckerind. 18, 651, glaubte, daß eine Verzuckerung der Stärke durch Wasser allein nur dadurch möglich sei, daß die Stärke geringe Mengen freier Säure enthalte (siehe jedoch schon de Saussure, *Allg. Teil*, S. 12). Reinke, siehe auch O. Saare, Die Fabrikation des Kartoffelstärke, 1897, S. 491; König, Untersuch. landwirtsch. u. gewerb. wicht. Stoffe, 1911, S. 281, benutzt ihrer unvollkommenen Saccharifikation wegen die Milchsäure nur als Aufschlußmittel an Stelle der Diastase bei der von ihm angegebenen Vorschrift für die Verzuckerung der Stärke unter Hochdruck. Nach diesem heute noch be-

Betracht ziehen müssen¹⁾, welcher Soxhlet²⁾ bewogen hat, von der Anwendung starker oder schwacher Säuren überhaupt abzustehen³⁾. Soxhlet macht dafür den Vorschlag, die Saccharifikation mit Diastase allein durchzuführen⁴⁾ und aus der gebildeten Maltose die Stärke

heben Verfahren werden 3 g gemahlener, luftgetrockneter Substanz mit 25 ccm 1%iger Milchsäure und 80 ccm Wasser in einem Metallbecher, da die Alkaleszenz des Glases eine Zuckerzerstörung zur Folge haben würde (vgl. das vorige Kapitel), angerührt, zugedeckt und im Soxhletschen Dampftopf 2½ Stunden erhitzt (3,5 Atmosphären). Hierauf spült man den Inhalt des Metallbechers in einen geeichten 250-ccm-Kolben, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, schüttelt gründlich um und filtriert. Zu 200 ccm des Filtrates werden 15 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,125 (25 % HCl) gesetzt und in einem Erlenmeyerkolben mit aufgesetztem Glasrohr 2½ Stunden im Wasserbad erhitzt, nach welcher Operation alle Stärke (doch nach Lintner auch gummiartige Substanzen) und der Rohrzucker hydrolysiert sind. Die gebildete Glukose wird in 25 ccm der erkalteten, mit Natronlange neutralisierten und auf 250 ccm verdünnten Flüssigkeit bestimmt. (Ein prinzipieller Unterschied zwischen dem diastatischen und dem Säureaufschluß der Stärke besteht offenbar nicht, da nach Lintner, Chem.-Ztg. 21 (1897) 752, und Lintner u. Düll, Ber. d. chem. Ges. 28 (1895) 1522, die dabei entstehenden Diastasen und Säuredextane im ganzen übereinstimmend sind. Die Unterschiede, welche von manchen hervorgehoben werden und die zu der Bezeichnung „Reversionsdextane“ geführt haben, sind ebenfalls durch sekundäre Veränderungen bedingt.) In derselben Weise, wie Reinke die Milchsäure verwendet, also als Aufschlußmittel, haben Bungener und Fries, Repert. d. anal. Chem. 3 (1883) 78, die Salzsäure benutzt. Sie haben vorgeschlagen, zur Bestimmung der Stärke in Gerste und Getreidekörnern dieselben, nachdem sie gemahlen sind, mit einer 1%igen wässrigen Salzsäurelösung zu extrahieren und ¾ Stunden lang bei Anwendung von 4–5 g Ausgangsmaterial und 150 ccm Lösung zu kochen. Die heiße Stärkelösung wird filtriert und der endgültigen Inversion mit Salzsäure unterworfen.

¹⁾ Vgl. jedoch Neßler u. Barth, Zeitschr. f. anal. Chem. 22 (1888) 159.

²⁾ Soxhlet, Chem.-Ztg. 9 (1885) 319.

³⁾ Erwähnt sei mit Rücksicht auf ein gleichzeitiges Vorhandensein von Säure und Diastase in den Reaktionsgemischen auch, daß nach Mohr, Ber. d. chem. Ges. 35 (1902) 1024 u. Detmer, Zeitschr. f. physiol. Chem. 7 (1882/83) 1, die Diastasewirkung durch schwache Säuren, Kohlensäure, Zitronensäure sowie Phosphorsäure und Salzsäure in geringer Konzentration beschleunigt wird, während höhere Säurekonzentrationen und Alkalien verlangsamen oder hemmen.

⁴⁾ Siehe auch Krieger, Der amerikanische Bierbrauer, 27, 580; v. Wittich, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 2 (1870) 139, E. Schulze, Ber. d. chem. Ges. 7 (1874) 1047; O'Sullivan, Journ. Chem. Soc. London 29/30 (1876) 125; O'Sullivan, Maercker u. Griesmayer, Dinglers polyt. Journ. 225 (1877) 175, v. Meiring, Zeitschr. f. physiol. Chem. 5 (1881) 185; Herzfeld, Ann. Chem. 220 (1883) 206; Cuisinier, D.R.P. Nr. 37923 (1884) Fl. 89. Compt. rend. Soc. Biol. (1885) 73; Sheridan Lea, Journ. physiol. 11 (1890) 226; Journ. Chem. Soc. London 58 (1890) 536; Pottevin, Compt. rend. 126 (1898) 1218; Petit, Bull. Soc. Chim. 23 (1900) 862, Compt. rend. 131 (1900) 453, Pottevin, Journ. Chem. Soc. London 23 (1900)

unter der Voraussetzung zu berechnen, daß 72—76 % der Stärke dabei in Maltose umgewandelt werden. Es haftet jedoch dieser Art der Berechnung etwas Unsicheres an, und dasselbe würde nach der vergleichenden Untersuchung von Stone¹⁾ für die polarimetrischen Stärkebestimmungsmethoden gelten, welche darauf beruhen, daß die Stärke in den löslichen Zustand²⁾ übergeführt wird³⁾. Doch werden die

349; Ann. Inst. Pasteur 13 (1900) 665; Brown u. Glendinning, Journ. Chem. Soc. London 81 (1902) 888; Reichel u. Spiro, Beitr. z. Physiol. u. Pathol. 6 (1905) 68, 7 (1906) 479; Chem. Zentralbl. 1 (1906) 572; Maquenne, Bull. Soc. Chim. 35 (1906) 1; Pollack, Chem. Ztg. 30 (1906) 219, Diederich, Paris 1906, Guyenot, Compt. rend. Soc. Biol. (1907) 768

¹⁾ Stone, Journ. Amer. Chem. Soc. 16 (1894) 728.

²⁾ Förster, Chem.-Ztg. 21 (1897) 41, stellt lösliche Stärke her, indem er 200—800 ccm Wasser mit 5 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,124) zum Kochen erhitzt und die Stärke, mit Wasser angerührt, in dünnem Strahle zugibt.

³⁾ Effront, Monit. scient. [4] 1, 538, hat zur polarimetrischen Ermittlung der Stärke 5 g derselben mit 20 ccm Salzsäure in der Reibschale angerührt, nach 5—8 Minuten auf 200 ccm verdünnt und die Lösung polarisiert. während Ost, Chem. Ztg. 19 (1895) 1502, angibt, daß nur dann konstante Werte erhalten werden, wenn man die Einwirkungsdauer der Salzsäure auf 8—10 Minuten erhöht, oder wenn man die Stärke mit Salzsäure allein im Druckfälschen 3—5 Stunden bei 2—3 Atmosphären erhitzt Baudry, Zeitschr. f. Spiritusind. 15 (1892) 41, wiederum zieht es vor, die polarimetrische Stärkebestimmung in Kartoffeln in der Weise auszuführen, daß er die Stärke durch Behandlung mit Salzsäure in der Waage in Lösung bringt, wogegen Saare, Ebenda 15 (1892) 41; vgl. auch Derselbe, Die Fabrikation der Kartoffelstärke, Berlin 1897, einwendet, daß der Zuckergehalt der Kartoffeln dabei nicht in Rechnung gezogen wird. Weller, Forschungsber. üb. Lebensmittel 3 (1896) 430, schließt die Stärke in Wurstwaren mittels Salzsäure und Chlorzink, Sowhard, Chem. News 77 (1898) 107, mittels Diastase auf. Lintner u. Belschner, Inaug.-Dissert., München 1907, bedienen sich des Salzsäureaufschlusses unter Modifikation der Angaben von Effront (loc. cit.), indem sie 25 g feinstgepulverter Substanz mit 10 ccm Wasser verreiben, 15—20 ccm konzentrierte Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 damit innig vermischen und die Mischung $\frac{1}{2}$ Stunde auch selbst überlassen, worauf mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,125 in ein 100-ccm-Kölbohen übergespült, 5 ccm einer 4%igen Lösung von phosphorsaurem Natrium zugefügt, auf 100 ccm aufgefüllt, filtriert und polarisiert wird. Bei Festsetzung des molekularen Drehungswinkels der Stärke auf 202° ergibt sich aus dem gefundenen Drehungswinkel α der Stärkegehalt zu $c = \frac{100 \times \alpha}{1.202} = 0,495 a$.

Nach Lintner u. Wenglein, Zeitschr. f. ges. Brauwesen 31 (1908) 53, siehe auch Sutthoff, Inaug.-Dissert., München 1909, kann der Aufschluß auch in gleicher Weise mit Schwefelsäure (spez. Gew. 1,7) ausgeführt werden. Parow u. Neumann, Zeitschr. f. off. Chem. 14 (1908) 8, führen den Aufschluß an 10 g Substanz mit 50 ccm eines Gemisches von 200 g Kochsalz, 800 ccm Wasser und 220 ccm 25%iger Salzsäure aus. Ewers, Ebenda 14 (1908) 150, hat sich ebenfalls, nachdem er die von ihm empfohlene Eisessigsäurepaltung [Ebenda 14 (1908) 8] verlassen,

polarimetrischen Stärkebestimmungsmethoden neuerdings wieder herangezogen. Gegen die Bestimmung von Stärke nach dem auch im nächsten Bande (Fermente) besprochenen Gärungsverfahren hat sich König (loc. cit. S. 280) ebenfalls jüngst ausgesprochen. Dagegen scheinen die Ergebnisse günstiger zu sein bei dem Verfahren der direkten Bestimmung der Stärke durch Ausfällung im Filtrat nach der von Mayrhofer¹⁾, Witte²⁾, Baumert und Bode³⁾ angegebenen

dem Salzsäureaufschluß zugewandt und 5 g (bei Kartoffeln 10 g) Substanz mit 25 ccm einer je nach dem Untersuchungsmaterial konzentrierteren oder weniger konzentrierten Salzsäure vermischt, mit der gleichen Menge Salzsäure nachgespült, 15 Minuten in ein kochendes Wasserbad gestellt, danach ca. 90 ccm Wasser zugefügt, abgekühlt, mit molybdänsaurem Natrium, oder nach Scholl u. Coppenrath, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 18 (1909) 157, Phosphorwolframsäure (bei Kartoffeln) geklärt, aufgefüllt, filtriert und polarisiert. Scholl und Coppenrath (loc. cit.) haben auch eine eigene Salzsäureinversionsvorschrift für die polarimetrische Stärkebestimmung gegeben.

Ähnliche Aufschlußbedingungen wie von Ost (loc. cit.) sind von Albers, Zeitschr. f. anal. Chem. 2 (1863) 217, zur Prüfung der Marantastärke vorgeschlagen und in die deutsche Pharmakopöe aufgenommen worden. Danach soll die Marantastärke mit 10 Teilen einer Mischung von 2 Teilen Salzsäure (spez. Gew. 1,12) und 1 Teil Wasser nach 10 Minuten langem Schütteln keine Gallerte bilden. Calmberg, Archiv d. Pharm. 3 (1875) 352, hat diese Angabe jedoch keineswegs bestätigt gefunden, und Schaer, Ebenda 4 (1875) 97, hat durch eine eingehende Nachprüfung feststellen können, daß die Herkunft der betreffenden Arrow-Root-Probe maßgebend für deren Verhalten gegenüber Salzsäure ist und daß man keinesfalls die Salzsäureprobe als einfaches und sicheres Mittel zur Identifizierung von Marantastärke betrachten kann.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß auch das Glycerin nach Zulkowski, Ber. d. österr. Ges. (1888) 2, Stärke beim Erhitzen in Lösung bringen und sogar weitgehend spalten soll. Donath, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 49 (1894) 546, hat im Anschluß daran die verschiedenen Kohlenhydrate auf ihre Spaltbarkeit mit Glycerin in systematischer Weise untersucht und für den Rohrzucker beim Erhitzen auf 120—130° mit 20 % Wasser enthaltendem Glycerin in der Lintnerschen Druckflasche eine Inversion von 60 % erzielt. Auch Maltose, Milchsäcker und Raffinose ließen sich so invertieren, nicht dagegen das Dextrin. Donath nimmt an, daß das Hydratwasser des Glycerins im statu nascendi die Hydrolyse bewirkt. Zudem könnte wohl auch eine mit der Verdünnung des Glycerins zunehmende Dissoziation von Wasserstoffionen aus dem Glycerin in Frage kommen, wofür die Analogie mit der Säurespaltung und die starke Zunahme der Inversionskraft mit der Verdünnung sprechen würde.

¹⁾ Mayrhofer, Forschungsber. üb. Lebensmittel 3 (1896) 141, 4 (1897) 47, 48, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 4 (1901) 1011.

²⁾ Witte, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 7 (1904) 65.

³⁾ Baumert u. Bode, Zeitschr. f. angew. Chem. (1900) 1074, 1111. (1901) 461. 8 g Substanz werden mit 2—5 ccm Wasser zerrieben und unter beständigem Umrühren mit 10 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 versetzt. Nach dem Auf-

Methode, bei der die Salzsäure ebenfalls als Hilfsmittel für den Aufschluß dient.

Versucht man über die im vorigen angegebenen Stärkebestimmungsmethoden ein Werturteil zu gewinnen, so ist dies bei den zahlreichen entgegenstehenden Auffassungen, bei den von Jahr zu Jahr sich verschiebbenden Ansichten über den Wert dieser oder jener Methode nahezu ein Ding der Unmöglichkeit. Wie die geschichtliche Entwicklung der Stärkebestimmungsmethoden zeigt, ist auf das Verfahren des Aufschlusses durch Diastase und die nachherige intensive Invertierung mit Salzsäure nach Maercker am häufigsten zurückgegriffen worden, und es hat sich diese Methode auch in der Praxis der Stärkebestimmung bis heute erhalten¹⁾, wenngleich im gegenwärtigen Moment die Beurteilung dieser Methode keine günstige ist (siehe König, loc. cit.).

Die nach verschiedenen Methoden gewonnenen Werte stimmen keineswegs miteinander überein, weshalb die Angabe des Verfahrens, nach welchem gearbeitet wurde, unerlässlich ist. Wie Lintner²⁾ hervorgehoben hat, können Differenzen bis zu 6% erhalten werden. Namentlich bei den Methoden der direkten Salzsäureinversion, welche von Post-Neumann³⁾ abgelehnt wird, kann daher höchstens von einem Stärkewert, nicht aber von einem Stärkegehalt gesprochen⁴⁾ werden. Immerhin läßt sich nach Lintner⁵⁾ durch eine Bestimmung der Pentosane in den Stärkeaufschlüssen und Abzug der Pentosanmenge von der Stärkequantität eine Übereinstimmung innerhalb 1% erzielen. Nicht unmöglich wäre es, daß eine neue, von Pasteur, Delbrück und Jodlbauer für Zucker ausgearbeitete und von Munsche auf Stärke übertragene Methode⁶⁾, die eine physikalisch-chemische

quellen fügt man 20% Natronlauge hinzu, spült in ein 250-cm-Kolbchen, füllt zur Marke auf und filtriert. 25 ccm des Filtrats werden hierauf mit 50—60 ccm 94—96%igem Alkohol gefällt

¹⁾ Siehe auch über die heute noch gebräuchlichen Verfahren der Stärkespaltung Post-Neumann, *Techn.-chem. Analyse*, 3. Aufl. 1909, S. 865 ff. und Lunge-Beil, *Chem.-techn. Untersuch.*, 6. Aufl. 1910

²⁾ Lintner, *Zeitschr. f. angew. Chem.* (1898) 725, siehe König, loc. cit. 4. Aufl. 1911, S. 280.

³⁾ Post-Neumann, 3. Aufl., Braunschweig 1909, S. 865, da „auch andere Bestandteile in reduzierende Stoffe umgewandelt werden, so erhält man ganz unbrauchbare Zahlen“.

⁴⁾ Vgl. auch Lunge, *Chem. techn. Untersuchungsmethoden* 3 (1905) 496.

⁵⁾ Siehe im Abschnitt über Furfurol, im folgenden, dies Kapitel.

⁶⁾ Siehe im folgenden Bande, sowie Post-Neumann, loc. cit. 2 (Braunschweig 1909) 869, 870; Maercker-Delbrück, 8. Aufl. 1908, S. 139

mische Verfolgung der katalytischen Stärkespaltung unter dem Einfluß von Säuren wie auch von Fermenten gestattet, sich leistungsfähiger erweist als die üblichen chemischen Methoden. Galeotti¹⁾ hat nämlich eine mit Hilfe des Dilatometers leicht zu ermittelnde Volumabnahme mit fortschreitender Hydrolyse²⁾ festgestellt und diese Volumverminderung als Maß für den Reaktionsverlauf benutzt.

Im Anschluß an die Stärkebestimmung möge gleichsam als Rekapitulation der wichtigsten der bisher erwähnten Wasserstoffionenkatalysen ein Beispiel Erwähnung finden, bei welchem Rohrzucker, Dextrin³⁾ und Stärke nebeneinander bestimmt werden sollen

Die Bestimmung der stickstofffreien Extraktstoffe (Kohlenhydrate) eines Futtermittels.

200—500 ccm des wäßrigen, alle löslichen Kohlenhydrate enthaltenden Lösung⁴⁾ werden nach König⁵⁾ bis zur Sirupkonsistenz auf dem Wasserbad eingedampft, 10 oder 20 ccm warmes Wasser hinzugefügt und der entstandenen Lösung (unter beständigem Umrühren allmählich 100 bzw. 200 ccm Alkohol (95 Volprozentig) zugesetzt. Hierdurch werden die Dextrine abgeschieden, abfiltriert und gut mit der Mischung von 1 Teil Wasser und 10 Teilen Alkohol ausgewaschen. Die nämliche Operation wird hierauf mit dem gesamten Filtrat wiederholt und auch der Dextrinrückstand nochmals mit heißem Wasser vom Filter aufgenommen und abemals gefällt. Das bei diesem nach König nicht gerade genauen Tiennungsverfahren erhaltene Filtrat wird zur Bestimmung der Saccharbiosen und Monosen weiter verarbeitet. Die reduzierenden Zucker (Glukose, Fruktose (Invertzucker), Maltose und Laktose) werden nach den maßanalyti-

¹⁾ Galeotti, Zeitsch. f. physik. Chem. 76 (1911) 105

²⁾ Galeotti hält es für möglich, daß die Volumverminderung bei dieser Hydrolyse, wie bei den analogen Vorgängen der katalytischen Aufspaltung von Rohrzucker, Äthylazetat, Peptonen, Albuminen usw. durch den Uebergang von H_2O aus dem Lösungswasser in den aufgelösten sich hydrolysierenden Körper bedingt sei.

³⁾ Bei gleichzeitigem Vorkommen von Stärke und Dextrin muß unter Umständen mit der von Oeschner, de Coninck u. Raynaud, Bull. acad. roy. Belgique Cl. des sciences (1911) 218, 335, 488, 592, festgestellten Tatsache gerechnet werden, daß nur Ameisensäure und Essigsäure, Milchsäure und Weinsäure, Dextrin und Stärke gleich schnell verzuckern, während durch Salzsäure und Bromwasserstoffsäure sowie durch Oxal- und Malonsäure Dextrin rascher angegriffen wird als Stärke. Der Zellulosegehalt des Filtrats dürfte eine Fehlerquelle bilden wegen der partiellen Verzuckerung der Zellulose.

⁴⁾ Ueber die Herstellung derselben sowie über die Bestimmung der Gesamtmenge der in Wasser löslichen Stoffe siehe König, Die Untersuchung landwirtschaftlicher und gewerblich wichtiger Stoffe, 4. Aufl., Berlin 1911, S. 264, 265.

⁵⁾ König, loc. cit. vorgef. Fußnote, S. 267.

schen Verfahren von Soxhlet oder eventuell auch Reischauer oder nach dem gewichtsanalytischen Verfahren von Allihn¹⁾ ermittelt. Ein anderer Anteil des Filtrates dient zur

Bestimmung des Rohrzuckers.

Beim Verdünnen muß beachtet werden, daß der Rohrzuckergehalt der Flüssigkeit 1% nicht übersteigt. Durch Erwärmen mit Salzsäure wird die Lösung invertiert, und zwar werden auf 100 ccm der Lösung 80 ccm $\frac{1}{10}$ -normale Salzsäure verwendet. Die Erhitzungsdauer beträgt 30 Minuten bei kochendem Wasserbad. Nach dem Abkühlen und genauen Neutralisieren mit $\frac{1}{10}$ -normaler Natronlauge wird auf 250 ccm verdünnt und in 50 ccm davon der Invertzucker nach Meißl²⁾ bestimmt.

Von der erhaltenen Kupfermenge subtrahiert man die für die direkt reduzierenden Zucker gefundene Kupferquantität, sucht die Invertzuckermenge, welche der restierenden Kupfermenge entspricht, in der Tabelle³⁾ auf und rechnet durch Multiplikation mit 0,95 den Invertzucker auf Saccharose um.

Bestimmung des Dextrins⁴⁾.

Nach Filtration der Zuckerlösung werden die Fällungen mit Alkohol in Wasser bis zu etwa 200 ccm gelöst, drei Proben mit 20 ccm einer Salzsäure von 1,125 spez. Gew. versetzt und je 1, 2 und 3 Stunden lang im kochenden Wasserbad am Rückflußkühler erhitzt. Danach wird rasch abgekühlt, mit Natronlauge neutralisiert und auf 250 oder 500 oder 1000 ccm aufgefüllt, je nach der geringen oder größeren Konzentration der Lösung an Dextrose; denn die Lösungen sollen höchstens 1% Dextrose enthalten. Hiervon werden 25 ccm nach Allihn⁵⁾ mit 60 ccm Fehlingscher Lösung gefällt oder maßanalytisch nach Soxhlet behandelt. Die dem Kupfer entsprechende Menge Dextrose, multipliziert mit 0,9, ergibt die Menge Dextrin⁶⁾, wobei der höchste der bei den drei Proben erhaltenen

¹⁾ Siehe das vorhergehende Kapitel dieses Bandes; siehe ferner die Modifikation von Kjeldahl, Meddelelsen fra Carlsberg Laboratoriet 4, 1; Ref. in Zeitsch. f. analyt. Chem. 35 (1896) 844, welcher den beim Kochen der Flüssigkeit mehr noch als beim Filtrieren störenden Luftneß auf die Ausfällung des Kupferoxyduls (Oxydation) durch Vornahme des Kochens im H_2 -Strom ausschließt.

²⁾ 25 ccm Kupfersulfat, 25 ccm Seignettesalz-Natronlauge nach Soxhlet, und soviel Kubikzentimeter Invertzuckerlösung, als im Maximum 0,245 g Invertzucker entsprechen. Das Ganze wird auf 100 ccm aufgefüllt. Nach eingetrettem Sieden wird die Flüssigkeit noch 2 Minuten im Kochen erhalten. Vgl. auch das Kapitel: Katalyse durch OH-Ionen.

³⁾ Z. B. Tabelle Nr. IV bei König, Handb., 4. Aufl. 1911, S. 1122.

⁴⁾ König, loc. cit. vorige Fußnote, S. 270.

⁵⁾ 80 ccm Kupfersulfatlösung, 80 ccm Seignettesalzlösung (178 g Seignettesalz + 125 g Kalilauge zu 500 ccm gelöst) und 60 ccm Wasser werden zum Kochen erhitzt, 25 ccm der Zuckerlösung, die höchstens 1%ig sein darf, zugesetzt und noch einmal 2 Minuten im Kochen erhalten (vgl. das Kapitel: Katalyse durch Hydroxylionen).

⁶⁾ Siehe z. B. die Tabelle VIII bei König, Handb., 4. Aufl. 1911, S. 1127.

Weite als der richtigste vorausgesetzt wird. Nach König lassen sich unter Umständen die Fällungen durch Alkohol auf einem gewogenen Filter sammeln, trocknen, wägen und veraschen, wobei man gleichzeitig in einer zweiten Portion der Alkoholfällung den Stickstoff bestimmt. Der erhaltene Rückstand (minus Asche, plus Stickstoffverbindung, N mal 6,25) ergibt annähernd die Menge des durch Wasser gelösten Dextrins und der gummiartigen Substanzen.

Bestimmung der Stärke.

Für die Stärkebestimmung in dem betreffenden Futtermittel haben Maercker und Morgen¹⁾ die folgende Methode angegeben. 3 g der sehr fein gepulverten Substanz werden mit 50 ccm Wasser in einem kleinen zylindrischen, ca. 100 ccm fassenden Metallgefäß 20 Minuten durch Einstellen in ein kochendes Wasserbad verkleistert, hierauf auf 70° abgekühlt, mit 5 ccm Malzextrakt²⁾ versetzt und 20 Minuten zur Verflüssigung der Stärke bei dieser Temperatur gehalten. Dann setzt man 5 ccm 1%ige Weinsäure zu³⁾ und erhitzt das mit einem Metallschalen zugedeckte Gefäß in einem Soxhlet'schen Dampftopf $\frac{1}{2}$ Stunde auf 3 Atmosphären. Nach dem Erkalten öffnet man den Dampftopf und bringt das Gefäß wieder in das Wasserbad von 70° und setzt 5 ccm Malzextrakt hinzu. Nach 20 Minuten ist alles Stärkemehl gelöst. Der Inhalt des Metallgefäßes wird nun in einen 250-ccm-Kolben gespült, nach etwa einer Viertelstunde filtriert und 200 ccm hiervon mit 15 ccm Salzsäure (1,125 spez. Gew.) invertiert. Nach 2stündigem Kochen ist die Inversion beendet. Man bringt nun die Flüssigkeit in eine 500-ccm-Flasche, neutralisiert die Salzsäure mit Natronlauge oder Kalilauge, füllt bis zur Marke auf und bestimmt den Zucker mittels Fehling'scher Lösung in 50 ccm. Diese 50 ccm entsprechen 0,24 g Substanz, wobei natürlich die in dem zugesetzten Malzextrakt enthaltene Kohlenhydratmenge zu berücksichtigen ist⁴⁾

¹⁾ Maercker u. Morgen, Handb. d. Spiritusfabrikat, 4. Aufl. 1886, S. 94

²⁾ 100 g Grünmalz auf 500 ccm Wasser

³⁾ Die Flüssigkeit enthält dann etwa 0,1 % Weinsäure

⁴⁾ Nach dem angeführten Verfahren soll durch die Malzextraktbehandlung bei 70° bei einer vollständigen Verflüssigung der Stärke kein anderer Bestandteil des Analysenproduktes angegriffen werden. Der Weinsäurezusatz hat den Zweck, die Zersetzung des Traubenzuckers, der Maltose und des Dextrins zu verhindern, welche in neutraler Lösung bei hohem Druck eine Zersetzung unter Blähung erfahren. Vor dem zweiten Zusatz des Malzextraktes braucht die Weinsäure nicht neutralisiert zu werden. Man wird im Gegenteil von derselben eine begünstigende Wirkung auf die Diastasefähigkeit annehmen dürfen, entsprechend dem aktivierenden Einfluß geringer Wasserstoffionkonzentrationen. Bei der Neutralisation der Salzsäure ist ebenfalls darauf zu achten, daß die Flüssigkeit eher ein wenig sauer als alkalisch reagiert.

Zur Bestimmung des Dextrosewertes im Malzextrakt werden 50 ccm davon mit 150 ccm Wasser und 15 ccm Salzsäure invertiert, neutralisiert und auf 250 ccm gebracht. 50 ccm der Lösung (also 10 ccm des ursprünglichen Malzextrakts) benutzt man zur Reduktion mittels Fehling'scher Lösung. In 50 ccm der invertierten Lösung von der Stärkebestimmung (3 g Substanz) sind 0,8 ccm Malzextrakt enthalten, deren Dextrosewert vom Gesamtzucker in Abzug zu bringen ist.

An Stelle dieser Methode kann auch das im vorigen besprochene Hochdruckverfahren von Reinke verwendet werden, und Maercker selbst hält dieses letztere sogar für richtiger als das seinige¹⁾.

Die Säurekatalyse anderer hochmolekularer Kohlenhydrate.

Die Bestimmung des Glykogens.

Den bisher besprochenen, im wesentlichen pflanzlichen Polysacchariden stehen nun Kohlenhydrate gegenüber, welche ausschließlich zum Bestand des tierischen Organismus gehören und welche, wie die pflanzlichen Kohlenhydrate, als Reservestoffe fungieren. Außer den weniger in Betracht kommenden, neuerdings von Offer²⁾ aus der Pferdeleber extrahierten stickstoffhaltigen Kohlenhydraten, welche nach dem Kochen mit starker Salzsäure mit Phlorogluzin und Orzin Pentosereaktionen geben und sich als Dipentosamin $2(C_5H_7O_5NH_2) + H_2O$ und Diazetyldipentosamin $2(CH_3CO)C_{10}H_{18}N_2O$ charakterisieren heißen, besitzt der tierische Organismus als wichtigsten Reservestoff außer dem Fett das Glykogen, eine Substanz, welche der pflanzlichen Stärke nach Konstitution, Eigenschaften und Funktion durchaus analog ist³⁾.

¹⁾ Siehe König, Die Untersuchung landwirtschaftlicher und gewerblich wichtiger Stoffe, 3. Aufl. 1906, S. 289, vgl. 4. Aufl. 1911, S. 280 ff.

²⁾ Offer, Hofmeisters Beiträge 8 (1906) 399.

³⁾ Schon Claude Bernard hat in seiner Vorlesung vom 18. März 1857, Sitzungsbei. d. Akad. Paris vom 28. März 1857; vgl. Leçons sur la Physiol. et la Pathol. du Système nerveux 1, 467; Gaz. méd., 28. März 1857, die Analogie mit der Stärke betont, indem er sagt:

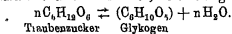
„So dargestellt, besitzt die glykogene Substanz der Leber in ihren Gesamteigenschaften eine vollkommene Ähnlichkeit mit dem hydratisierten Stärkemehl, welches bereits den Anfang einer Veränderung darbietet. Es ist neutral, ohne Geruch und Geschmack, auf der Zunge die Empfindung des Stärkemehls erzeugend. Es löst sich in Wasser, oder vielleicht richtiger, bildet dann eine feine Verteilung, welche die starke Opaleszenz bedingt.“

„Das Jod entwickelt eine Färbung, welche an Stärke wechseln kann vom dunklen Blauviolett bis zum hellen Kastanienrot. In seltenen Fällen ist die Färbung rein blau.“

„... aber die uns am meisten interessierende Eigenschaft dieses Leberbestandteils liegt in seiner Verwandlung in Zucker. Hier zeigen sich die physiologischen Ähnlichkeiten dieser Substanz mit dem hydratisierten Stärkemehl in voller Klarheit. Man sieht in der Tat, daß alle Einflüsse, welche die pflanzliche Stärke in Dextrin und Glukose überführen, ausnahmslos ebenso die glykogene Substanz der Leber verwandeln, indem so wie dort die Zwischenstufe des Dextrins durchlaufen wird.“

Wie groß die Analogie ist, mögen einige spezielle Fälle illustrieren. Die Maltadiastase sowie die Diastasen des Speichels und des Pankreas führen die Spal-

In dem Primärreservoir, der Leber, und wenn auch in geringerem Maße in dem Sekundärreservoir, den Muskeln, vollzieht sich beständig der wahrscheinlich durch ein Ferment ¹⁾ beschleunigte reversible Prozeß:



Von links nach rechts verläuft die Reaktion, nachdem eine Glukose-

tung des Glykogens gerade so wie diejenige der Stärke nur bis zur Maltose durch. [Siehe Claude Bernard, *Compt. rend.* 85 (1877) 519; Musculus u. v. Meiring, *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 2 (1878/79) 408, 419; Seegen, *Pflügers Archiv* 19 (1879) 106; Brown u. Heron, *Ann. Chem.* 204 (1880) 228; Külz, *Pflügers Archiv* 24 (1881) 57; Bourquelot, *Journ. d'anat. physiol.* 22 (1886) 161; Bial, *Pflügers Archiv* 52 (1892) 187; Christine Tebb, *Journ. physiol.* 22 (1897/98) 428, Young, *Ebenda* 21 u. 22 (1897/98) 401.]

Zitronensäure verwandelt das Glykogen gleichwie die Stärke in Dextrin [Pavy, *The physiology of the carbohydrates* (1894) 98; Nerking, *Pflügers Archiv* 85 (1901) 327]. Analog verhalten sich 1%ige Milchsäure und andere sehr verdünnte schwache Säuren beim Kochen [Nerking, *Pflügers Archiv* 88 (1901) 1].

Dem Blut kommen sowohl glykogen- wie stärke-spaltende Eigenschaften zu, und zwar sowohl bei intravenöser Injektion, wie in vitro bei dem dem Körper entnommenen Blute [Magendie, *Compt. rend.* 23 (1846) 189, Claude Bernard, *Ebenda* 41 (1855) 461, Hensen, *Virchows Archiv* 11 (1857) 307; Schiff, Untersuchungen über die Zuckerbildung in der Leber, Würzburg 1859, S. 18; v. Wittich, *Pflügers Archiv* 3 (1870) 339; Boehm u. Hoffmann, *Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmacol.* 10 (1879) 12, Seegen, *Zentralbl. f. d. med. Wiss.* (1887) 356; Lépine u. Barral, *Compt. rend.* 112 (1891) 1414, 113 (1891) 729, 1014].

¹⁾ Die Existenz eines solchen ist zwar von verschiedenen Seiten bestritten worden; siehe z. B. Tiegels, *Pflügers Archiv* 6 (1872) 249, welcher die Umsetzung des Glykogens mit dem Untergang der roten Blutkörperchen in Zusammenhang bringt. Siehe ferner das Kapitel: Reversible katalytische Reaktionen des *Allg. Tell.* Für ein Leberferment sprachen sich aus (1873): v. Wittich, vgl. Külz u. Vogel, *Zentralbl. f. d. med. Wiss.* (1894) Nr. 44; *Zeitschr. f. Biol.* 31 (1894) 108; Salkowski, *Zeitschr. f. klin. Medizin, Suppl.* zu Bd. 17 (1890) 90, *Pflügers Archiv* 56 (1894) 353; *Zentralbl. f. d. med. Wiss.* 32 (1889) 229, 248, siehe auch *Deutsche med. Wochenschr.* 14 (1888) 309; *Archiv f. Anat. u. Physiol., physiol. Abt.* (1890) 554, wo Salkowski als Unterscheidungsmerkmal, ob es sich um ein ungeformtes oder geformtes Ferment handelt, die Behandlung mit Chloroform empfiehlt, welches lebendes Protoplasma tötet, während die ungeformten Fermente darin die gleiche Wirkung ausüben wie in der Zelle. Daß dies für das wirksame Agens der Leberzelle zutrifft, zeigte auch Nasse, *Rostocker Ztg.* (1889) Nr. 105; *Zeitschr. f. physik. Chem.*, Ref. 19 (1896) 189; siehe ferner über das Leberferment Bial, *Pflügers Archiv* 52 (1892) 149, 54 (1898) 73; *Archiv f. Anat. u. Physiol., physiol. Abt.* (1901) 255; Rohmann, *Ber. d. chem. Ges.* 25 (1892) 3654; Epstein u. Julius Müller, *Ebenda* 8 (1875) 679. Siehe Literatur über die als widerlegt zu betrachtende Ansicht, daß die Zuckerbildung aus Glykogen eine Lebensleistung der Leberzelle sei, in Pflügers zusammenfassender Abhandlung über das Glykogen, sein *Archiv* 96 (1903) 299.

aufnahme durch die Nahrung stattgefunden hat, während die entgegengesetzte Reaktion vonstatten geht, sobald der Organismus von seinem Blutzucker zehrt, besonders rasch also bei der Arbeitsleistung der Muskeln. Bei der fundamentalen Bedeutung, welche dem Glukoseauf- und -abbau im normalen und diabetisch veränderten Stoffwechsel zukommt, ist es nicht zu verwundern, daß der Glykogenbestimmung großes Interesse entgegengebracht wird, ganz abgesehen davon, daß eine Untersuchung auf Glykogen auch bei gewissen Nahrungsmitteln in Betracht kommt. In dieser Hinsicht ist besonders zu erwähnen, daß die Glykogenbestimmung für den Nachweis von Pferdefleisch von Wichtigkeit ist, womit sich Pflüger¹⁾ und Ostertag²⁾ beschäftigt haben — wenngleich der Nachweis von Pferdefleisch nach dieser Methode heute durch die Präzipitinreaktion überholt ist. Die Glykogenbestimmung auf dem Wege der Säurespaltung hat ebenfalls durch Pflügers eingehende Untersuchungen ihre in mannigfacher Weise von dem Genannten selbst und anderen varnierte Grundform erhalten.

Früher schon hatte Kulz³⁾ Glykogenbestimmungen mittels Säurespaltung ausgeführt, und zwar sowohl durch Kochen mit Schwefelsäure nach der von Fresenius und Will⁴⁾ angegebenen Vorschrift, wie durch Kochen mit Salzsäure nach Sachsses Verfahren⁵⁾ für Stärke. Kulz kam jedoch zum Schluß, daß zwar die Glykogenbestimmungen annähernd richtige Resultate ergaben, daß aber die einzelnen Werte untereinander sehr stark abwichen. Mit Rücksicht auf diese Unsicherheit der Resultate riet dann Kulz von der Methode ab.

Erwähnenswert bei den Külzschen Untersuchungen⁶⁾ ist der Befund, daß die Injektion von Phosphorsäure, Milchsäure und Salzsäure (25 ccm) in den Magen eines Tieres Glykosurie erzeugt, einen Krankheitszustand also, der durch eine geschädigte Ausnutzung der Kohlenhydrate im Organismus charakterisiert ist, ganz analog demjenigen des Diabetes mellitus, wo die natürliche Azidose gleichfalls einen die Glykosurie verschlimmernden Umstand repräsentiert⁷⁾. Dagegen ist

¹⁾ Pflüger, sein Archiv 113 (1906) 465, 540.

²⁾ Ostertag, Pflügers Archiv 113 (1906) 538

³⁾ Külz u. Bornträger, Pflügers Archiv 24 (1881) 28; Kulz, Ebenda 24 (1881) 90.

⁴⁾ Fresenius u. Will, Anleitung z. chem. Analyse, 1878, S. 375.

⁵⁾ Sachsse, loc cit.; siehe auch Chem. Zentralbl. 1877, 733

⁶⁾ Kulz, Pflügers Archiv 24 (1881) 97.

⁷⁾ Man könnte geneigt sein, die Ursache hierfür in einer Schädigung des Leberfermentes zu erblicken, für welches Agens schon Epstein u. Müller, Ber. d. chem. Ges. 8 (1875) 679, eine außerordentliche Empfindlichkeit gegenüber

Pflüger im Verlaufe seiner überaus gründlichen Untersuchungen zu einer sehr brauchbaren indirekten Bestimmungsmethode des Glykogens gelangt.

Zuerst verfuhr Pflüger¹⁾ in der Weise, daß er das sorgfältig aus dem Organbrei rein gewonnene²⁾ Glykogen 3—4 Stunden lang mit 100—200 cem 2%iger Salzsäure kochte und den Zucker nach Allihn-Pflüger³⁾ bestimmte. Bald darauf schrieb Pflüger⁴⁾ vor, das gereinigte Glykogen auf dem Filter in 2,2%iger Salzsäure vollständig zu lösen, im Wasserbad 3 Stunden zu erhitzen und den Zucker in einem aliquoten Teil zu ermitteln. Unter diesen Bedingungen ist die Umwandlung maximal⁵⁾. Eine 2—2,2%ige Salzsäure gab auch bald danach Nerking⁶⁾ bei einer Kochdauer von 3—5 Stunden als günstigste Inversionvorschrift für das Glykogen an, da er gefunden hatte, daß die Verwendung einer Salzsäure von geringerer Konzentration, Schwefelsäure und Phosphorsäure sowie eine Erhitzung von mehr als 5 Stunden zu geringe Weite ergibt, im ersten Fall, weil die Inversion unvollständig bleibt, im zweiten, weil eine Zuckerzerstörung stattfindet. Ja, selbst unter den günstigsten Versuchsbedingungen ist nach Nerking die Saccharifikation des Glykogens niemals eine ganz vollständige, weshalb er vorschlägt, den gefundenen Traubenzucker nicht mit dem theoretischen Faktor 0,9, sondern mit dem Faktor 0,927 zu multiplizieren.

Mit ca. 2,2%iger Salzsäure operiert Pflüger⁷⁾ ebenfalls bei seiner hiernach gegebenen Vorschrift, wobei er die Lösung 3 Stunden in einer mit Gummistopfen verschlossenen Flasche im Wasserbad erhitzt und den Zucker gewichtsanalytisch

Sauren behauptet haben. Schon Säurespuren und selbst Kohlensäure sollen die Tätigkeit dieses Fermentes hemmen. Ohne auf eine Diskussion dieser Möglichkeit an dieser Stelle einzugehen, sei hier auf eine andere plausible Erklärung der Glykoseurie infolge einer natürlichen oder künstlichen Azidose hingewiesen, welche darin besteht, daß Säuren die Umlagerung der Glukose in Fruktose hemmen konnten (Schade), über welches Produkt nach den Arbeiten von Lobry de Bruyn und van Ekenstein sowie Schade (siehe auch die Arbeiten von Jolles, loc. cit. voriges Kapitel) der Abbau des Traubenzuckers aller Wahrscheinlichkeit nach geht. Vgl. die Kapitel Definition und Gesetze der Katalyse und Konstitutive Einflüsse in der Katalyse im *Allg. Teil*. Mit dem Nachweis, daß Säuren nicht antagonistisch, sondern den Alkalien gleichsinnig auf die Zuckerzerstörung einwirken, würde natürlich eine derartige Erklärung fallen.

¹⁾ Pflüger, sein Archiv 75 (1899) 120; Pflüger u. Weidenbaum, Ebenda 75 (1899) 118.

²⁾ Die Reingewinnung, für welche Pflüger eine große Zahl von Vorschriften gegeben hat, ist in einer der letzten und bestausgearbeiteten Modifikationen auf folgender Seite, Fußnote 5 zitiert.

³⁾ Siehe S. 175.

⁴⁾ Pflüger, sein Archiv 76 (1899) 548; Pflüger u. Nerking, Ebenda 76 (1899) 580.

⁵⁾ Grebe, Pflügers Archiv 121 (1908) 602.

⁶⁾ Nerking, Pflügers Archiv 85 (1901) 318, 320, 88 (1902) 1

⁷⁾ Pflüger, sein Archiv 93 (1902) 168.

bestimmt¹⁾. Es ist dies die von Pflüger in seiner Abhandlung „Glykogen“ besonders empfohlene Arbeitsmethode²⁾, deren detaillierte Wiedergabe aus räumlichen Gründen unmöglich ist. Auch hat Pflüger dieselbe seither weiterhin verbessert. So gibt er³⁾ später folgende abgekürzte Gesamtvorschrift an: Man trägt 100 g frischen Organbrei in 100 ccm siedende 60%ige Kalilauge ein und erhitze 8 (nach der ältesten der in Fußnote 3 genannten Arbeiten 2) Stunden. Dann läßt man abkühlen, gibt die Mischung in ein Becherglas, versetzt mit 200 ccm sterilisiertem Wasser und füllt das Glykogen mit 400 ccm Alkohol (95%ig)⁴⁾. Der Niederschlag wird, nachdem er sich gesetzt hat, auf einem schwedischen Filter von 15 cm Durchmesser gesammelt und (nach dem kürzesten Verfahren)⁵⁾ erst mit einer Mischung von 1 Vol. 15%iger Kalilauge und 2 Vol. Alkohol (96 % Tralles), dann mit Alkohol von 66 % Tralles ausgewaschen. Hierauf löst man den Niederschlag in siedendem Wasser und kocht das Filter mit dem ungelösten Rückstand aus. Nun wird die Lösung mit Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 durch tropfenweisen Zusatz neutralisiert, wenn sich viel Eiweiß abscheidet, filtriert und mit heißem Wasser in einen 500 ccm-Kolben verbracht. Hierauf fügt man 25 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 hinzu, die Lösung ist danach nahezu 2,2%ig. Dann bringt man das Invertionsgemisch 8 Stunden lang in ein kochendes Wasserbad, läßt abkühlen und fügt so viel 60%ige Kalilauge hinzu, bis das Reaktionsgemisch eben alkalisch reagiert, füllt bis zur Marke auf, filtriert und bestimmt den Zucker, zu welchem Zweck Pflüger⁶⁾ die von ihm eingeführte Modifikation⁷⁾ des gravimetrischen Verfahrens von Allihn empfiehlt⁸⁾.

¹⁾ In der Arbeit ist auch eine Tabelle für die zusammengehörigen Zucker-, Kupfer- und Kupferoxydulwerte gegeben.

²⁾ Pflüger, sein Archiv 96 (1903) 94 ff., vgl. über Säurespaltung des Glykogens ebenda 96 (1903) 18, 40 ff., 49, 86.

³⁾ Pflüger, sein Archiv 103 (1904) 169, Pflüger u. Loeschke, Ebenda 102 (1904) 592, Pflüger, Das Glykogen und seine Beziehung zur Zuckerkrankheit, 2. Aufl., Bonn 1905, S. 104 ff.

⁴⁾ Kratschmer, Pflügers Archiv 24 (1881) 134, hat angegeben, daß die Alkoholfällung des Glykogens durch geringe Zusätze von Mineralsäuren beschleunigt wird, wobei jedoch auf eine sofortige Filtration des Glykogens zu achten ist, um eine Zersetzung desselben zu vermeiden. Phosphorsäure ist in dieser Hinsicht am wenigsten gefährlich. Auch Essigsäure wirkt fällungsbeschleunigend, wenn sie an Stelle des Alkohols in Anwendung kommt. Hauptsächlich kommt jedoch diese Beschleunigung der Alkoholfällung des Glykogens durch Wasserstoffionen für die direkte Glykogenbestimmung nach Brücke, Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss., 2. Abt. 63 (1871) 214, in Betracht.

⁵⁾ Die ausführliche Beschreibung eines umständlichen Reinigungsverfahrens nach Pflüger findet sich in dem von K. Glube behandelten Abschnitt über das Glykogen in Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden, spez. Teil, Bd. 2, Berlin u. Wien 1910, S. 165. Dasselbe (S. 166) findet sich auch eine analoge Vorschrift für geringere Mengen des glykogenhaltigen Organs.

⁶⁾ Pflüger, sein Archiv 69 (1898) 899.

⁷⁾ Siehe Abderhalden, Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden, spez. Teil, Bd. 2, Berlin u. Wien 1910, S. 174 ff.

⁸⁾ Besonders bei sehr geringen Zuckermengen ist Pflügers gravimetrische Methode anzuwenden.

Man kann den Zucker auch auf polarimetrischem Wege in der invertierten Lösung bestimmen. In jedem Fall wird der erhaltene Zuckerwert durch Multiplikation mit 0,927 auf Glykogen umgerechnet.

In einer späteren Abhandlung hat dann Pflüger¹⁾ neben neuen Verbesserungsvorschlägen²⁾, bei denen auf eine möglichst reine, farblose und konzentrierte Lösung abgestellt ist, auch den sicheren Nachweis erbracht, daß der gefundene Zucker reine Dextrose ist und einzig und allein dem Glykogen, nicht dem Jecorin, einer glukosidartigen Verbindung von Traubenzucker und Lecithin entstammt. In dieser Abhandlung gibt Pflüger der Bestimmung des Traubenzuckers durch Reduktion von Kupferlösung den Vorzug.

Außer den Methoden von Pflüger sei noch einer andersartigen indirekten Bestimmungsmethode des Glykogens gedacht, welche Desmoulière³⁾ unlängst ausgearbeitet hat. Die Vorschrift lautet wie folgt:

Man wägt von der gut zerkleinerten Leber eines eben getöteten Kaninchens zwei Portionen zu 10 g und 40 g ab. Die erste Portion wird in einem 200-cm-Kolben mit 60 ccm Wasser, 0,3 ccm Schwefelsäure und 0,15 g Pepsin 6 Stunden bei 40–50° stehen gelassen, dann mit 4,7 g Schwefelsäure und 36–40 ccm Wasser während 1½ Stunden im Autoklaven auf 115–120° gehalten. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches setzt man einen geringen Ueberschuß, ca. 40 ccm Merkurinitratlösung⁴⁾ hinzu, neutralisiert mit Natronlauge und filtriert nach dem Auffüllen auf 200 ccm durch ein anliegendes Filter. Aus 100 ccm des Filtrats wird dann das Quecksilber durch Schütteln mit Zinkstaub entfernt, filtriert und 50 ccm des Filtrats bis zur Lösung des entstehenden Zinkoxydhydrats mit Natronlauge versetzt. Dann füllt man auf 55 ccm auf, filtriert wieder und bestimmt den Zucker in der gewohnten Weise. Bei der Berechnung muß das Volumen des ersten Niederschlags berücksichtigt werden. Man subtrahiert dasselbe von dem Flüssigkeitsvolumen von 200 ccm. Für die Bestimmung der präexistierenden Glukose verfährt Desmoulière in der Weise, daß er die Portion von 40 g 4–5mal mit Wasser auskocht. Die Auszüge werden mit Merkurinitrat, Zinkstaub usw. wie vorhin behandelt. Die Differenz beider Weite ist die Glukosemenge, welche der vorhandenen Glykogenmenge entspricht.

Die Bestimmung der Zellulose (Rohfaser).

Noch komplexeren Charakter als die erwähnten Reservestoffe des Pflanzen- und Tierreichs und ihrer geringeren Bedeutung wegen hier nicht näher berührte Kohlenhydrate von analoger Funktion, wie vor allem das Inulin⁵⁾ der Dahliaknollen, besitzt die Zellulose, das Grund-

¹⁾ Pflüger, sein Archiv 114 (1906) 231.

²⁾ Ueber eine Verbesserung durch Anwendung der Zentrifuge, die ein Filtrieren überflüssig macht, siehe auch Bang, Hammarsten Festschrift, Nr. 2.

³⁾ Desmoulière, Journ. Pharm. Chim. 23 (1906) 244.

⁴⁾ 22 g gelbes Quecksilberoxyd, suspendiert in 80–100 Wasser, mit der eben notwendigen Salpetersäuremenge gelöst und nach dem Zusatz von Natronlauge bis zum Auftreten eines gelben Niederschlages auf 100 ccm aufgefüllt.

⁵⁾ Ueber die Säurehydrolyse des Inulins siehe Abderhalden, Biochem.

material der pflanzlichen Zellmembranen¹⁾. Allen Zellulosebestimmungsmethoden auf chemischem Wege liegt die schon früher erwähnte Voraussetzung zugrunde, daß mit der Komplexizität des Polysaccharidmoleküls die Fähigkeit zu hydrolysieren abnimmt und in dem kondensiertesten Gliede der Reihe ein Minimum erreicht. Doch wenn auch die Tendenz zur Aufspaltung bei der Zellulose gering ist, so besteht doch eine scharfe Trennungslinie zwischen ihr und den benachbarten Kohlenhydraten ebensowenig wie zwischen den Dextrinen ungleicher Komplexität. Dies beweisen deutlich genug die zahlreichen Angaben über eine Mitverzuckerung der Zellulose beim Stärkeaufschluß und es bedeutete die Erkenntnis dieser Tatsache den Fall der vielen Verfahren einer Direktinversion der Stärke mit Mineralsäuren. Da die nämliche Fehlerquelle, welche ein Zuviel an Stärke finden läßt, eo ipso einen Fehlbetrag an der durch Wägung des ungelösten Rückstands ermittelten Zellulose veranlaßt, so müssen die nämlichen Bedenken, welche gegenüber der Direktinversion der Stärke mit Mineralsäuren geltend gemacht worden sind, auch im Hinblick auf die Zellulosebestimmung erhoben werden. Tatsächlich hat denn auch Gury²⁾ den Nachweis erbracht, daß die Methoden von König³⁾ und Henneberg-Parry⁴⁾, bei welchen Schwefelsäure in Anwendung kommt, zu niedrige Zellulosewerte liefern, während das von Gury für die Zellulosebestimmung im allgemeinen und speziell für die Ermittlung der Zellulose in Kakao modifizierte Verfahren von Zeisel-Stritar⁵⁾, das nur mit Milchsäure arbeitet, richtige Werte ergibt⁶⁾.

Arbeitsmethoden, spez. Teil, Bd. 2, 1910, S. 60, 76. An die Hydrolyse des Inulins sind auch die von Tunmann, Ber. d. pharm. Ges. 20 (1910) 577, ausgearbeiteten mikrochemischen Farbenreaktionen mit Pyrogallolsalzsäure (violettrot) und Resorzinsalzsäure (zinnberrot), die dem Nachweis dieses Kohlenhydrates dienen, gebunden.

¹⁾ Auch im Tierreich kommt Zellulose vor, siehe z. B. über partielle Hydrolyse von Tunikatenzellulose durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure auf Tunikatenzellulose (Tunizin) Abderhalden u. Geza Zemplen, Zeitschrift f. physiol. Chem. 72 (1911) 53.

²⁾ Gury, Mitt. a. d. Geb. d. Lebensmitteluntersuch. u. Hyg. 3 (1912) 99.

³⁾ König, Unters. landwirtsch. u. gewerb. wichtiger Stoffe, 3. Aufl. 1906, S. 249, empfiehlt, die pulverisierte, entfettete Substanz im Autoklaven bei 187° mit 2% Schwefelsäure enthaltendem Glycerin zu erhitzen, den unlöslichen Rückstand mit Wasser, Alkohol und Äther zu waschen und zu trocknen. Das Gewicht des so behandelten Rückstands würde der Rohfaser (Zellulose) entsprechen.

⁴⁾ Nach Parry, Annales des falsifications, 1911, S. 610, wird das pulverisierte Material mit 1,25%iger Schwefelsäure gekocht und danach mit einer 1,25%igen Kalilauge in gleicher Weise behandelt.

⁵⁾ Zeisel-Stritar, Chem. Zentralbl. 1902 I, 1076.

Woker, Die Katalyse. Anorganische Katalysatoren.

Die Säurespaltung der Glukoside.

Außer den besprochenen Polysacchariden des Pflanzen- und Tierreichs, deren Moleküle ausschließlich aus gleichartigen oder ungleichartigen Hexosen aufgebaut sind, finden sich dann ferner in der Natur viele Verbindungen, die jenen nahe stehen, aber den Charakter von Halbsacchariden tragen. Es sind die Glukoside, bei denen der Zucker mit einem Nichtkohlenhydrat verknüpft ist.

Auch die Untersuchung dieser Verbindungen geschieht sehr häufig durch Säurespaltung und die nachfolgende Identifizierung und Bestimmung der Spaltstücke.

Der Glukosidnachweis kann sowohl auf makrochemischem als auf mikrochemischem Wege am Ort des Vorkommens dieser Verbindungen selbst erfolgen, und auch hier bedient sich Tunmann¹⁾,

¹⁾ Gury (loc. cit.) kocht 1–1,5 g der sehr fein pulverisierten und entfetteten Substanz während einer halben Stunde am Rückflußkühler mit 200 ccm destilliertem Wasser und 10 ccm konzentrierter Milchsäure, filtriert, wäscht den Rückstand und bringt denselben mittels 180 ccm destilliertem Wasser in einen Kolben, digeriert während einer halben Stunde unter häufigem Umschütteln mit 20 ccm konzentrierter Salpetersäure und gibt in Portionen von 1 ccm aus einer Bürette eine 8%ige Kaliumpermanganatlösung hinzu. Erhitzt sich hierbei das Reaktionsgemisch, so muß dasselbe gekühlt werden. Die eist rasch, dann immer langsamer vor sich gehende Reaktion ist beendet, sobald die völlig farblose Flüssigkeit sich bräunt. Hierauf fügt man einige Tropfen Natriumbisulfatlösung hinzu, um das gebildete Oxyd zu lösen und den Permanganatüberschuß zu zerstören. Hierauf wird filtriert, sorgfältig ausgewaschen, der Rückstand samt dem Filter mit einigen Kubikzentimetern einer 2½%igen Ammoniaklösung im Mörser durchfeuchtet und bis zur Homogenität verrieben. Danach spült man die Masse mit der Ammoniaklösung in einen 400-ccm-Kolben, füllt mit der nämlichen Lösung auf 200 ccm auf und erhitzt ¾ Stunden im Wasserbad bei ca. 80°. Schließlich wird filtriert, mit heißem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, bei 105° während 8 Stunden getrocknet, bis zur Gewichtskonstanz gewogen, oxydiert und wiederum gewogen. Die Differenz der beiden Wägungen ergibt das Zellulosegewicht. Zur Bestimmung der Zellulose in Mehl, d. h. also in Gegenwart von viel Stärke, hat Gury, Mitteil. a. d. Geb. d. Lebensmitteluntersuch. u. Hyg. 4 (1918) 118, eine etwas andere, aber immerhin auf dem nämlichen Prinzip basierende Arbeitsweise angegeben.

²⁾ Für den mikrochemischen Nachweis des Arbutins, des Glukosids, des Hydrochinons

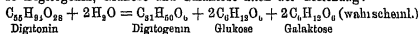


gibt Tunmann, Ber. d. pharm. Ges. 21 (1911) 812, die Vorschrift, das zu prüfende Pflanzenmaterial zu pulverisieren oder fein zu zerschneiden und auf dem

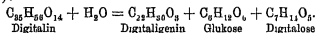
der sich um den Ausbau dieser Methoden große Verdienste erworben hat, neben der Enzymspaltung der Katalyse mittels Säuren.

Das Glukosid Rhinanthin wird nach Phipson¹⁾ dadurch nachgewiesen, daß man seine wäßrige Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und erhitzt. Dabei färbt sich die Flüssigkeit allmählich immer tiefer braun und es setzt sich das abgespaltene Rhinanthogen als dunkelbrauner Niederschlag ab. Der Vorgang erinnert äußerlich an die Traubenzuckerreaktion, welche beim Erhitzen mit Natronlauge auftritt.

Des weiteren werden alle Saponine durch verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure aufgespalten. Aus dem Digitonin²⁾ bilden sich so Digitogenin, Glukose und Galaktose nach der Gleichung:



und Digitalin spaltet sich unter den gleichen Bedingungen ebenfalls in zwei Zucker neben Digitaligenin, entsprechend der wahrscheinlichen Formel³⁾:



Bei dem Nachweis des Digitonins durch Rotfärbung mittels konzentrierter Schwefelsäure und Biomwasser und des Digitalins durch eine goldgelbe, beim Erwärmen in eine granatrote bis violettrot übergehende Farbe dürfte gleichfalls eine vorausgehende katalytische Aufspaltung im Spiele sein. Unter Umständen kann in „Glukosiden“ auch der Glukosebestandteil völlig durch andere Zucker vertreten sein, so in dem „Glukoalkaloid“ Solanin⁴⁾, $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NO}_{12}$, das unter dem katalytischen Einfluß von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure in

Objektträger während einiger Minuten mit 2–3 Tropfen verdünnter Salzsäure (1:10) sich selbst zu überlassen. Danach wird das Reaktionsgemisch auf eine Asbestplatte gebracht, ein zweiter Objektträger in 3 mm Abstand darüber gelegt und das Hydrochinon herausublimiert. Für den Nachweis des Andromedotoxins empfiehlt Tunmann, Apotheker-Ztg. 26 (1911) 555, die dünnen Schnitte der verdächtigen Pflanzenteile 10–15 Minuten mit kaltem Wasser zu schütteln und konzentrierte Salzsäure hinzuzufügen, worauf sich die Gegenwart des Andromedotoxins durch eine grünblaue Färbung verrät.

¹⁾ Phipson, Chem. News 58 (1888) 99

²⁾ Kiliani, Ber. d. chem. Ges. 24 (1891) 340; Windaus, Ebenda 42 (1909) 288.

³⁾ Siehe Autenrieths Bearbeitung des Giftnachweises in Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden, Bd 5, 1912, II, S. 808.

⁴⁾ Autenrieth, Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden, Bd. 5, 1912, II, S. 806 ff.

Solanidin, $C_{40}H_{61}NO_2$, Galaktose und Rhamnose zerfällt. Die Nachweismethoden des Solanins mit Selenschwefelsäure (himbeerrot), Vanadinschwefelsäure (orange gelb \rightarrow rot \rightarrow blauviolett) und Aethylschwefelsäure (rot) scheinen an eine Aufspaltung des Solanins, entsprechend der angeführten Gleichung, gebunden zu sein, da das Solanidin die nämlichen Reaktionen gibt.

Wie schon bei dem letztgenannten Beispiel eine Pentose, die Rhamnose, als eine der Zuckerkomponenten des Glukosids auftritt, so finden sich auch in der Natur zahlreiche analog konstituierte Verbindungen vor, die aus einem Nichtzucker und einer Pentose ¹⁾ oder Methylpentose allein aufgebaut sind und die das durch katalytische Säurespaltung aufschließbare Ausgangsmaterial für diese Verbindungen darstellen. In dieser Weise werden gewonnen: die Arabinose aus Kirschgummi ²⁾, die Xylose aus Buchenholzgummi und Weizenstroh ³⁾, die Rhamnose aus Quercitrin ⁴⁾, die Rhodeose aus Convolvulin ⁵⁾ und die Fucose aus Seetang ⁶⁾.

¹⁾ Siehe ausführliche Angaben bei Tollens u. Haueis, Ber. d. chem. Ges. 36 (1903) 8806

²⁾ Siehe Tollens Darstellung und Gewinnung der hauptsächlichsten Zuckerarten des Tier- und Pflanzenreichs in Abderhalden, loc. cit. Fußnote 8, S. 179, spez. Teil, Bd. 2, 1910, S. 62, 64 ff.

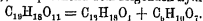
³⁾ Loc. cit. vorige Fußnote, S. 66; siehe ferner Winterstein, Landwirtsch. Versuchsstat. 41 (1892) 875; Counciler, Chem.-Ztg. 16 (1892) 1719.

⁴⁾ Liebermann und seine Mitarbeiter, Hörmann u. Hamburger, Ber. d. chem. Ges. 11 (1878) 952, 955, 12 (1879) 1178, 17 (1884) 1680; Ann. Chem. 196 (1879) 299 Die andere Komponente dieses in der Natur ziemlich verbreiteten Methylpentosids, im Weinlaub [Neubauer, Zeitschr. f. anal. Chem. 12 (1873) 59, v. Fellenberg, Mitteil. a. d. Geb. d. Lebensmitteluntersuch. u. Hyg. 4 (1913) 1], im Wein (v. Fellenberg, loc. cit. diese Fußnote) ist das Quercitrin, dessen Synthese v. Kostanecki durchgeführt hat. Der letztere Farbstoff folgt dem Vorkommen seines Glukosids, so z. B. auch im Wein, indem dieses neben Quercitrin und einem noch unaufgeklärten, beizenziehenden, gelben Farbstoff auftritt, dessen Bildung v. Fellenberg (loc. cit. diese Fußnote) bei der Hydrolyse grüner Pflanzenteile unter dem Einfluß verdünnter Schwefelsäure wahrnehmen konnte und für die er einen Begleitstoff des Chlorophylls verantwortlich macht.

⁵⁾ Das Convolvulin, das Glukosid der Jalappenwurzel liefert bei der Hydrolyse Rhodeose- und Convolvulinsäure (Votoček, siehe v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten, 1904, S. 193).

⁶⁾ Tollens u. Günther, Ann. d. Chem. 271 (1892) 86; Ber. d. chem. Ges. 23 (1890) 1758, 2585; Tollens u. Bieler, Ann. d. Chem. 258 (1890) 127; Tollens u. Mäthei, Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 298; Tollens u. Willy Mayer, Ebenda 40 (1907) 2484, Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerind. (1907) 621; Tollens u. Rolive, Ber. d. chem. Ges. 42 (1909) 2009.

Endlich kann auch die Glykuronsäure in analoger Bindung auftreten. Sie findet sich an Euxanthin gebunden in der Euxanthinsäure (Euxanthinglukuronsäure) und wird durch Säurespaltung aus dieser Verbindung erhalten¹⁾, entsprechend dem folgenden hydrolytischen Prozeß:



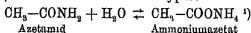
Euxanthinsäure Euxanthin Glykuronsäure

Derselben Klasse von Verbindungen wären endlich auch die gepaarten Glykuronsäuren zuzuzählen, mit Hilfe deren sich der Organismus von gewissen Abbauprodukten und Fremdstoffen befreit²⁾

Wir verlassen damit das Gebiet der Zucker und Zuckerverbindungen und kommen zu anderen analytischen Anwendungen der positiven Wasserstoffionenkatalyse. Eine solche Anwendung ist:

Die Hydrolyse der Säureamide und verwandter Körper

Mit der Theorie dieser Säurewirkung haben sich Acree und Nirdlinger sowie Reid³⁾ befaßt. Die ersteren haben die Ansicht ausgesprochen, daß bei dem nach dem Typus:



verlaufenden Vorgang mit Salzsäure als Katalysator eine intermediäre Addition von Wasserstoffionen oder beider Ionen an das Amid stattfindet, wodurch ein komplexeres Ion oder Salz von großer Reaktionsfähigkeit entsteht, und Reid konnte diese Theorie durch seine Versuche am Benzamid $C_6H_5-CO-NH_2$ mit Bariumhydroxyd als Katalysator bestätigen. Wie Reid fand, nimmt die Geschwindigkeit der Reaktion zu mit der Konzentrationsverminderung des Amids⁴⁾.

¹⁾ Siehe Näheres in Abdeihaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden, spez. Teil, Bd. 2, 1910, S. 68.

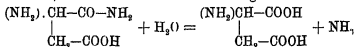
²⁾ Siehe im folgenden.

³⁾ Reid, Amer. Chem. Journ. 45 (1911) 927; siehe auch Remsen u. Reid, Ebenda 21 (1899) 284, 24 (1900) 897.

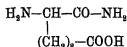
⁴⁾ Die Reaktion ist reversibel, wie dies die Untersuchung von Rosanoff, Luise Gulick und Larkin, Journ. Amer. Chem. Soc. 33 (1911) 974, dargestellt hat. Denn diese Forscher stellen Azetamid in der Weise dar, daß sie reines Ammoniumazetat mit 1,5 Mol Essigsäure als Katalysator während 3 Stunden am Rückflußkühler kochen.

⁵⁾ Siehe über die Einwirkung stark verdünnter Salzsäure auf die verdaulichen Eiweiße verschiedener Futterstoffe und Nahrungsmittel Stutzel, Landwirtschaft. Versuchsstat. 27 (1881) 107.

Was die analytische Anwendung betrifft, so sei hier zunächst die von Sachsse¹⁾ zur quantitativen Bestimmung des Asparagins und Glutamins angegebene katalytische Hydrolyse in Gegenwart von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure erwähnt. Die Methode basiert darauf, daß bei der nach der Gleichung:



sich vollziehenden Aufspaltung des Asparagins aus 132 Teilen wasserfreien Asparagins 17 Teile Ammoniak und bei der durchaus analogen Hydrolyse des Glutamins:



aus 146 Teilen dieser Verbindung 17 Teile Ammoniak gebildet werden. Die Ausführung geschieht in der Weise, daß 100 ccm des asparagin- oder glutaminhaltigen Extrakts mit 8–10 ccm konzentrierter Salzsäure oder 2½–3 ccm konzentrierter Schwefelsäure 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht werden. Nach dem Erkalten des hydrolysierten Reaktionsgemisches wird Natronlauge nahezu bis zur Neutralisation hinzugefügt, danach mit Magnesia versetzt und das in Freiheit gesetzte Ammoniak in titrierte Säure überdestilliert, wobei durch Einleiten von Luft oder durch Vakuumdestillation das Auskochen des Ammoniaks erleichtert wird. Das in den Extrakten präformiert vorhandene Ammoniak muß vor Ausführung dieser Bestimmung ermittelt und von dem gefundenen Ammoniak in Abzug gebracht werden. Auch darf das Extrakt keine anderen Stoffe mehr enthalten, die bei der Behandlung mit Säuren Ammoniak zu liefern vermögen.

Die Hydrolyse dieser und anderer Säureamide kommt in der Praxis bei der Analyse von Futtermitteln in Betracht. Kern²⁾ wie auch in den Grundzügen E. Schulze³⁾ schlugen vor, 50 ccm des zu untersuchenden wäßrigen Extraktes des Futtermittels mit 2 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 1) in einer Druckflasche 1–1½ Stunden auf 105° zu erhitzen, wobei sich das Amid in die Säure und Ammoniumhydroxyd spaltet, welches letzteres mit der katalysierenden Säure zu dem betreffenden Ammoniumsalz zusammentritt. Es ist jedoch, wie

¹⁾ Sachsse, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 6 (1872) 118; siehe ferner E. Schulze, Ebenda [N. F.] 31 (1885) 293.

²⁾ Kern, Landwirtsch. Versuchstat. 24 (1878) 369

³⁾ E. Schulze, Landwirtsch. Versuchstat. 24 (1878) 361.

Behrend und Morgen¹⁾ hervorgehoben haben, nicht ganz sicher, ob unter diesen Versuchsbedingungen nicht in der Lösung enthaltene Peptone und ähnliche Körper Amidosäuren abspalten, wodurch man für diese zu hohe Werte finden müßte.

In der gegenwärtig üblichen, auch in die 4. Auflage von König (loc. cit. S. 255) aufgenommenen Form wird ein Teil des Auszugs zur Bestimmung des vorgebildeten Ammoniaks + Säureamidstickstoffs 1½—2 Stunden mit Salzsäure oder Schwefelsäure gekocht, und zwar werden auf 100 ccm Extrakt 7—8 ccm konzentrierte Salzsäure oder 2—2,5 ccm konzentrierte Schwefelsäure genommen. Von der gefundenen Ammoniakmenge wird der an einer anderen Probe festgestellte Gehalt an vorgebildetem Ammoniak in Abzug gebracht.

Es muß auf die Spaltung von Amiden durch Säuren auch dort Rücksicht genommen werden, wo es sich um die Bestimmung von fertig gebildetem Ammoniak in Stoffen handelt, welche gleichzeitig Amidkörper enthalten, da diese Spaltung der Amide nach Berthelot und André²⁾ in solchen Fällen die Anwendbarkeit der Ammoniakbestimmung mittels Salzsäure sehr bedenklich erscheinen läßt.

Wie bei den Säureamiden die Bindung zwischen der Amido- und der Carbonylgruppe unter Wasseraddition aufgespalten wird, so kann auch die Bindung zwischen der Imidogruppe und dem Carbonyl eine ähnliche hydrolytische Sprengung erfahren, z. B. bei den Eiweißkörpern³⁾.

¹⁾ Behrend u. Morgen, Landwirtsch. Versuchstat. 24 (1878) 175

²⁾ Berthelot u. André, Compt. rend. 103 (1886) 1051, 1101.

³⁾ Durch die Feststellung der Qualität und Quantität der bei der katalytischen Säurespaltung der Eiweißkörper gebildeten Abbauprodukte lassen sich wichtige Aufschlüsse über die Konstitution eines der Untersuchung vorliegenden Eiweißkörpers gewinnen. Nur die wichtigsten der auf diesem Wege bestimmbareren kristallinischen Spaltprodukte und der allgemeine Gang des Säureaufchlusses können hier angeführt werden. Für alle Details der namentlich für Untersuchungen über die Konstitution der Eiweißkörper äußerst wichtigen Arbeitsmethoden muß dagegen auf die ausgezeichnete Bearbeitung dieses Gegenstandes durch Abderhalden selbst in seinem Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden, spez. Teil, Bd. 2, 1910, S. 470 ff. u. 529 ff. und auf die in dem nämlichen Bande S. 498 ff. u. 570 ff. sich findenden Beiträge von Steudel (siehe dort auch die einschlägige Literatur) verwiesen werden.

Für den Säureaufschluß der Proteine empfiehlt Abderhalden (loc. cit. S. 471) im allgemeinen das folgende Vorgehen.

Das zu spaltende Eiweiß wird mit dem 3fachen Gewicht an rauchender Salzsäure oder dem 5—10fachen Gewicht an 25%iger Schwefelsäure nach vorangegangener Lösung (je nach der Löslichkeit des Eiweißkörpers in der Kälte, auf dem Wasserbad oder im Ölbad) am Rückflußkühler im Luftbad auf dem Babo-

Die Beschleunigung des Eiweißzerfalls in Gegenwart von Säuren kommt nicht allein für die Entscheidung theo-

retisch bis zum Verschwinden der Biuretreaktion gekocht, was 6 Stunden bei rauchender Salzsäure und 16 Stunden bei 25%iger Schwefelsäure durchschnittlich in Anspruch nimmt. Danach wird auf die in dem betreffenden Fall in Frage kommenden Spaltprodukte weiter verarbeitet.

Für geringe Substanzmengen gibt Abderhalden (loc. cit. S. 489, 490) folgenden Gang für die Untersuchung auf Aminosäuren an:

Man hydrolysiert mit 25%iger Schwefelsäure. Soll Tryptophan mitbestimmt werden, so kann eine Behandlung mit Pankreassaft vorausgehen. Danach wird der durch Quecksilbersulfat nicht fällbare Teil des Verdauungsgemisches nach Ausfällung des Quecksilbers durch Schwefelwasserstoff in der vorhin angegebenen Weise durch 16stündiges Erhitzen mit 25%iger Schwefelsäure aufgespalten und die Lösung nach Verschwinden der Biuretreaktion mit Wasser bis auf einen Prozentgehalt von 5% H_2SO_4 verdünnt. Die Diaminosäuren lassen sich danach mit Phosphorwolframsäure ausfällen und durch Zerlegung des Niederschlags gewinnen. Das Filtrat wird nach erfolgter Entfernung der überschüssigen Phosphorwolframsäure durch Baiyt und Nachbehandlung mit Schwefelsäure zur Eliminierung dieses letzteren auf Tyrosin verarbeitet. Aus der eingedampften Mutterlauge des Tyrosins wird durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas das Chlorhydrat der Glutaminsäure ausgeschieden. Die Mutterlauge des letztgenannten wird zur Trockne verdampft und der Rückstand zur Bestimmung der Monoaminosäuren der Veresterung unterworfen (siehe im folgenden den Abschnitt über Esterbildung).

Kommt die quantitative Bestimmung oder Darstellung einzelner Monoaminosäuren in Frage, so kann der allgemeine Gang des Säureaufschlusses in zweckentsprechender Weise modifiziert werden. Während die quantitative Bestimmung des Tyrosins nach der allgemeinen Vorschrift durch 16stündiges Kochen am Rückflußkühler (Abderhalden, loc. cit. diese Fußnote, S. 485–487, 493) und die Darstellung von Glykokoll und d-Glutaminsäure (loc. cit. S. 490, 492) sowie die Isolierung des Cystins (loc. cit. S. 487) ebenfalls gemäß der angegebenen Vorschrift mit rauchender Salzsäure erfolgt (loc. cit. S. 487), bedient sich Abderhalden (loc. cit. S. 488) bei der qualitativen und quantitativen Bestimmung des d-Glukosamins der stufenweisen Hydrolyse, indem er zunächst mittels 5–10%iger Salzsäure oder Bromwasserstoffsäure arbeitet und danach den Rückstand mit 5%iger Schwefelsäure behandelt. Bei der Isolierung von Dipeptiden empfiehlt der nämliche Forscher (loc. cit. S. 529) die Aufspaltung durch Behandeln des Eiweißkörpers mit rauchender Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 oder 70%iger Schwefelsäure bei Zimmertemperatur.

Zur quantitativen Bestimmung von Histidin, Lysin und Arginin im Eiweiß empfiehlt Steudel (loc. cit. S. 499), der dabei der von F. Weiß, Zeitschr. f. physiol. Chem. 52 (1907) 108, angegebenen Methode folgt, 20–50 g des betreffenden Eiweißkörpers mit dem 3fachen seines Gewichts an konzentrierter Schwefelsäure und dem 6fachen seines Gewichts an Wasser während 14 Stunden am Rückflußkühler zu kochen, nachdem zuvor durch Erhitzen auf dem Wasserbad (1 bis 1½ Stunden) das Eiweiß gelöst worden ist. Nach vollendeter Aufspaltung wird das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt, filtriert, auf 1 Liter aufgefüllt und in 10 ccm der Gesamtstickstoffgehalt nach Kjeldahl ermittelt (Ueber alle

retischer Fragen in Betracht, wo neben der Alkali- und Fermenthydrolyse die Säurespaltung eine Rolle spielt¹⁾. Auch bei dem Aufschluß von Leichenteilen in der toxikologischen Analyse, die nach dem Verfahren von Fresenius und v. Babo²⁾ sowie denjenigen von Thoms³⁾ und von C. Mai⁴⁾ mit Hilfe von Salzsäure und Kaliumchlorat erfolgt⁵⁾, kann an eine Beschleunigung der Eiweißspaltung durch H⁺-Ionen gedacht werden. Mit Bestimmtheit liegt eine solche Hydrolyse vor bei der Körperklasse, deren physiologisch-chemische Bedeutung mit einem Schlage in ein helles Licht gerückt worden ist durch die klassischen Untersuchungen von Emil Fischer und Abderhalden⁶⁾ über die Polypeptide. Schon vorher waren jedoch Repräsentanten von Kondensationsprodukten zwischen Säuren und Aminosäuren im Organismus aufgefunden worden, und der Bestimmung des wichtigsten dieser Körper, der Hippursäure, wurde nicht wenig Aufmerksamkeit geschenkt.

Die katalytische Spaltung der Hippursäure (Benzoylglykokoll) $C_6H_5-CO-NH-CH_2-COOH$. Diese Verbindung zerfällt in Gegenwart von Säuren durch Wasseraufnahme in ihre Komponenten, Benzoesäure C_6H_5-COOH und Glykokoll H_2N-CH_2-COOH . Es ist die Reaktion zuerst von Bunge und Schmiedeberg⁷⁾ zur Bestimmung der Hippursäure herangezogen worden, welche aus den zu untersuchenden Geweben ein eiweißfreies Extrakt auf die gewöhnliche Weise darstellten, dieses mit Alkohol auszogen, den Auszug verdun-

weiteren Details, die das Gebiet der Katalyse nicht berühren, siehe Stendel, loc. cit. S. 498—509)

¹⁾ Siehe Cohnheim, Chemie der Eiweißkörper, 3. Aufl., Braunschweig 1911, S. 12, 112, 160 ff.

²⁾ Fresenius u. v. Babo, Ann. Chem. 49 (1844) 287; siehe auch im *Allg. Teil*, S. 276.

³⁾ Thoms, Einführung in die praktische Nahrungsmittelchemie, Leipzig 1899, S. 163.

⁴⁾ C. Mai, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 5 (1902) 1106, verwendet bei seiner Aufschlußmethode Ammoniumsulfat.

⁵⁾ Thoms bedient sich hierzu eines besonderen Apparates. Ein Scheidetrichter wird mit einer gesättigten wässrigen Lösung von Kaliumchlorat (1:20) beschickt, in den Zerstörungskolben das mit 12,5%iger Salzsäure zu einem dünnen Brei angerührte Material verbracht, 1 g festes Kaliumchlorat hinzugefügt, auf dem kochenden Wasserbad erwärmt und zu der warmen Flüssigkeit die Kaliumchloratlösung unter häufigem Umschütteln zuge tropft.

⁶⁾ E. Fischer u. Abderhalden, loc. cit. im *Allg. Teil*, S. 511—513.

⁷⁾ Bunge u. Schmiedeberg, Zentralbl. f. d. med. Wiss. 15 (1877) 487; Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmacol. 6 (1877) 233.

steten und den Rückstand stark mit Salzsäure ansäuerten. Hierauf schüttelten sie mit Essigäther aus und erhielten aus demselben nach dem Verdunsten eine Mischung von Benzoesäure, Hippursäure und Fett. Hieraus wurden mittels Petroläther die Benzoesäure und das Fett entfernt und die im Petroläther unlösliche Hippursäure aus heißem Wasser umkristallisiert.

Die Methode ist von Jaarsveld und Stokvis¹⁾ wie auch von v. Schröder²⁾ mit entgegengesetztem Resultate nachgeprüft worden. Während die ersteren eine Verunreinigung der Hippursäure mit Harnstoff behaupteten und bei den einzelnen Bestimmungen keine gut untereinander stimmenden Werte erhielten, konnte v. Schröder das Bunge-Schmiedebergsche Verfahren nur empfehlen und war der Ansicht, daß Jaarsveld und Stokvis die Methode unrichtig angewandt haben.

Das nämliche Prinzip der Salzsäurespaltung hat auch Cazeneuve³⁾ zur Hippursäurebestimmung im Harn benutzt, wobei er 250 ccm Harn im Wasserbad bis auf 25 ccm einengte und Gips sowie 5 ccm Salzsäure hinzufügte. Dann dampfte er zur Trockne ein und zog den Rückstand im Extraktionsapparat mit Aether aus. Nach dem Abdestillieren des Aethers nahm Cazeneuve den Rückstand mit kochendem Wasser auf und filtrierte. Hierauf wurde das Filtrat auf dem Wasserbad vollständig eingedampft und die zurückbleibenden Kristalle mit Alkohol und Aether gewaschen, getrocknet und gewogen. Das Verfahren von Cazeneuve liefert nach Loebisch⁴⁾ brauchbare Resultate. Dieser Methode ähnlich ist diejenige von Völker⁵⁾.

¹⁾ Jaarsveld u. Stokvis, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmacol. 10 (1879) 268, haben jedoch das Verfahren von Bunge und Schmiedeberg in abgekürzter Form in Anwendung gebracht. Sie entfernten aus dem Essigätherauszug des Harns die präformierte Benzoesäure mittels Petroleumäther, fügten dann 10–20 ccm starker Natronlauge bis zur Lösung hinzu, kochten die Flüssigkeit $\frac{1}{4}$ – $\frac{1}{2}$ Stunde, säuerten mit Salzsäure an und entzogen der Lösung die abgespaltene Benzoesäure mit Petroleumäther, den sie hierauf bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten ließen. Der Rückstand wurde nach dem Waschen mit Wasser über Schwefelsäure getrocknet und gewogen. 100% Benzoesäure entsprechen 146,7% Hippursäure. Nach van de Velde u. Stokvis, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmacol. 17 (1883) 190, betragen die Verluste bei diesem Verfahren bis 12%.

²⁾ v. Schröder, Zeitschr. f. physiol. Chem. 3 (1879) 828.

³⁾ Cazeneuve, Revue mensuelle de méd. et de chirurgie 3 (1879) 542; Journ. Pharm. Chim. [4] 29 (1879) 309.

⁴⁾ Loebisch, Zeitschr. f. anal. Chem. 19 (1880) 252.

⁵⁾ Völker, Chem. Zentralbl. [3. F.] 18 (1887) 125.

Wieder in anderer Weise verfährt F. Blumenthal¹⁾, indem er zur Bestimmung der Hippursäure 300 ccm Harn mit Natriumkarbonat schwach alkalisch macht und zur Trockene verdampft. Den Rückstand extrahiert er auf dem Wasserbad 2mal mit je 150 ccm 96%igem Alkohol, filtriert, dampft die vereinigten Filtrate bis zur Sirupkonsistenz ein, löst in 50 ccm Salzsäure und versetzt mit ca. 10 ccm 20—25%iger Salzsäure oder Schwefelsäure. Dann wird nach Blumenthal 4mal mit einer Mischung von 180 ccm Aether und 20 ccm 96%igem Alkohol ausgeschüttelt, die Aetherauszüge abgedunstet, der Rückstand in Wasser gelöst und der Stickstoff nach Kjeldahl unter Vorlegung von 25 ccm $\frac{1}{10}$ -normaler Schwefelsäure bestimmt. Die verbrauchte Anzahl Kubikzentimeter gibt, mit 17,9 multipliziert, die Anzahl Milligramme Hippursäure in 300 ccm Harn. Es werden nach dieser Methode etwa 15% zu wenig Hippursäure gefunden.

Einer energischen Säurespaltung unterwerfen Pfeiffer, Bloch und Riecke²⁾ die Hippursäure bei der von ihnen benutzten Bestimmungsmethode, indem sie auf 1 g Hippursäure 45 ccm konzentrierte Schwefelsäure verwenden und im Rosaschen Metallbad in einem durch einen Kugelaufsatz mit dem Kühler verbundenen 700-ccm-Kolben destillieren.

Auch Cohn³⁾ benutzt die vollständige Spaltbarkeit der Hippursäure durch Salzsäure zur Bestimmung der Hippursäure. Der zu untersuchende Harn wird in einer Schale zur Trockene verdampft und 3mal mit viel siedendem Alkohol extrahiert. Die alkoholischen Extrakte werden vereinigt, geklärt und abgewogen, eventuell wenigstens der letzte Rest filtriert und der Alkohol auf dem Wasserbad vollständig ausgetrieben. Der in ganz wenig Wasser gelöste Rückstand wird in einen Schütteltrichter gegeben, mit möglichst wenig Wasser nachgespült, abgekühlt, mit konzentrierter Salzsäure stark angesäuert und mit Aether 4mal ausgeschüttelt. Dabei nimmt der Aether die Benzoesäure und einen Teil der Hippursäure auf. Nachdem sich die mitgerissene Hippursäure abgesetzt hat, wird der Aether filtriert und der letzte Rest mit frischem Aether nachgespült. Der Aether wird abgedampft und der trockene Rückstand 4mal mit viel Petroläther am Rückflußkühler ausgekocht. Der Petroläther nimmt die freie Benzoesäure auf. Danach werden alle hippursäurehaltigen Portionen zusammengegeben, der Aether durch Erwärmen verjagt und mindestens die dreifache

¹⁾ F. Blumenthal, Zeitschr. f. klin. Medizin 40 (1900) 339.

²⁾ Pfeiffer, Bloch u. Riecke, Mittell. d. landwirtsch. Inst. d. Universität Breslau 2 (1903) 273.

³⁾ Cohn, Festschrift für M. Jaffé, Braunschweig 1901, S. 319

Menge konzentrierter Salzsäure hinzugefügt. Durch 5stündiges Kochen am Rückflußkühler ist die gesamte Hippursäure vollständig gespalten. Dann läßt man abkühlen und schüttelt die Lösung, in welcher sich gewöhnlich ein Teil der Benzoesäure ausgeschieden hat, 4mal mit Aether aus. Derselbe enthält die gebundene Benzoesäure. Petroläther und Aether werden nun abgedunstet und der letzte Rest erst im gewogenen Becherglas, hierauf im Exsikkator getrocknet. Man erhält so die freie wie die gebundene Benzoesäure. Die Methode, welche ca. 24 Stunden erfordert, gibt gut stimmende Werte.

Handelt es sich um eine Trennung der Hippursäure von beigemengter Bernsteinsäure, so empfiehlt sich die Vorschrift von Meißner¹⁾. Danach wird der Harn mit Barytwasser ausgefällt, der überschüssige Baryt vorsichtig durch Zusatz von Schwefelsäure entfernt, und die Neutralisation durch Salzsäure vervollständigt. Zu der noch heißen Flüssigkeit setzt man nun so viel absoluten Alkohol, bis keine Trübung mehr auftritt. In der alkoholischen Lösung findet sich alle Hippursäure, aber keine Bernsteinsäure. Diese Lösung wird durch Verdunsten vollständig vom Alkohol befreit und der noch warme Rückstand mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzt.

Dann schüttelt man wiederholt mit Aether aus und läßt diesen verdunsten, wobei die Hippursäure auskristallisiert.

Daß es sich bei diesem und den vorhin genannten Verfahren um Hippursäure handelt und nicht um ein zufällig anwesendes anderes Produkt, das vermögen die folgenden Charakteristika zu beweisen:

Die geruchlosen, bitterlichen, weißen Kristalle schmelzen bei 187,5°. Sie bilden typische vielseitige Prismen und Säulen, die sich leicht in heißem Wasser sowie in Alkohol lösen. Beim schwachen Erhitzen im Reagenzglas schmelzen die Kristalle zu einer ölartigen Flüssigkeit, die sich bei stärkerem Erhitzen rot färbt und einen heuartigen Geruch erlangt. Wird noch weiter erhitzt, so tritt der Geruch der Blausäure auf. Selbst Spuren von Hippursäure verraten sich durch den bittermandelolartigen Nitrobenzolgeruch, wenn man nach der Einwirkung von starker Salpetersäure auf Hippursäure bei Siedetemperatur zur Trockene verdampft und den Rückstand in einem Glasröhrchen erhitzt. Diese Reaktion von Lücke²⁾ repräsentiert wohl den empfindlichsten Hippursäurenachweis³⁾.

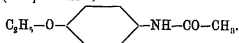
¹⁾ Meißner u. Shepard, Untersuchungen über die Entstehung der Hippursäure, Göttingen 1886, S. 11 u. 108.

²⁾ Lücke, Archiv f. pathol. Anat. 19 (1860) 196

³⁾ Siehe weitere Literatur über Hippursäure: H. Schwarz, Landwirtsch.

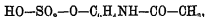
Die katalytische Spaltung des Azetanilids und verwandter Antipyretika und deren Aethersäuren

Nicht geringere Bedeutung als der Ermittlung der Hippursäure, welche aus dem Organismus selber stammt, kommt der Ermittlung ähnlich gebauter Kondensationsprodukte von Säuren und Aminen zu, welche dem Körper zu antipyretischen Zwecken einverleibt werden, wie z. B. dem Antifebrin (Azetanilid) $C_6H_5-NH-CO-CH_3$ und dem Phenazetin (Azetphenetidid):

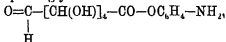


Der Nachweis der beiden genannten Fiebermittel kommt vor allem für die Praxis in Betracht.

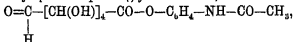
Lüttke¹⁾ hat auch hier die Methode der Salzsäurespaltung in Anwendung gebracht. Das Azetanilid geht nicht als solches in den Harn über, sondern findet sich im menschlichen Harn teils als Azetyl-p-amidophenol-Aetherschweifelsäure:



teils als p-Amidophenolglykuronsäure:



oder als Azetyl-p-Amidophenolglykuronsäure²⁾:



und aus diesen Verbindungen entsteht beim Kochen mit Salzsäure³⁾

Versuchsstat. 54 (1845) 29; Bensch, Ann. d. Chem. u. Pharm. 58 (1846) 267; Gregory, Journ. f. prakt. Chem. 63 (1847) 125; van Tieghem, Ann. Scient. de l'école normale supérieure [1] 4 (1864) 209; Donath, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 9 (1874) 172; Conrad, Ebenda [N. F.] 15 (1877) 243; Hansen, Jahresberichte f. Thechem. 11 (1881) 116; Heinrich, Sachsse, Phytochemische Untersuchungen, Bd. 1, S. 101; Curtius, Journ. f. prakt. Chem. 26 (1882) 149; van de Velde u. Stokvis, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmacol. 17 (1883) 200; Kreuzaler, Landwirtschaftl. Versuchsstat. 31 (1885) 310; Denigès, Compt. rend. 107 (1888) 662

¹⁾ Lüttke, Pharm. Zentralh. 31 (1890) 65.

²⁾ Mörner, Zeitschr. f. physiol. Chem. 13 (1888) 12.

³⁾ Nach Neubauer u. Vogel, Analyse des Harns, 9. Aufl. 1890, S. 355, kocht man zum Nachweis des p-Amidophenols den Harn einige Minuten mit $\frac{1}{4}$ Vol. starker Salzsäure, nach welcher Zeit die Aetherschweifelsäure völlig zersetzt ist. Auch das Anilin geht in den Harn als p-Amidophenolätherschweifelsäure über.

das p-Amidophenol ¹⁾:



Neubauer und Vogel ²⁾ empfehlen für den Nachweis des p-Amidophenols mit Hilfe der Indophenolreaktion die folgende Arbeitsweise:

Der mit Salzsäure gekochte Harn wird nach dem Erkalten mit wenigen Kubikzentimetern einer 3%igen Phenollösung versetzt, worauf man etwas verdünnte Chromsaurelösung oder auch Chlorkalk oder Eisenchlorid hinzufügt. Eine Rotfärbung der Flüssigkeit, welche beim Uebersättigen mit Ammoniak (Filtrieren) in ein prächtiges Blau übergeht, ist für p-Amidophenol bezeichnend. Autenrieth ³⁾ kocht den Azetanilidharn (50 ccm oder mehr) wenige Minuten mit konzentrierter Salzsäure, übersättigt mit Natriumkarbonat und schüttelt nach dem Erkalten mehrmals mit Aether aus. An dem nach dem Abdunsten des Aethers zurückbleibenden p-Amidophenol wird die Indophenolprobe durch tüchtiges Kochen mit 4 ccm rauchender Salzsäure, Zusatz von 2—4 ccm gesättigtem Karbolwasser nach dem Erkalten und tropfenweisem Zusatz von Chlorkalklösung ausgeführt. Es nimmt dann das Reaktionsgemisch eine schmutzig rot-violette Färbung an und beim vorsichtigen Ueberschichten mit Ammoniak färbt sich die obere Schicht indigoblau, was jedoch an und für sich ohne vorausgegangene Rotviolettffärbung wegen der Eigenoxydation des Phenols unter diesen Bedingungen nicht beweisend ist.

Um durch ein Beispiel die praktische Wichtigkeit dieser Säurekatalyse zu illustrieren, so gelange an den Sachverständigen die Frage, ob beim Verkauf einer Kuh die zur Ermittlung einer bestehenden Perlseuche angestellte Tuberkulinreaktion dadurch zu einem negativen Ausfall gebracht worden ist, daß dem Tiere Antifebrin verfüttert wurde.

¹⁾ Das p-Amidophenol läßt sich aus dem schwach alkalisch gemachten Harn mit viel Aether extrahieren.

²⁾ Neubauer u. Vogel, loc. cit. S. 355.

³⁾ Siehe Autenrieths Kapitel. „Der Nachweis der Gifte auf chemischem Wege“, in Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden, Bd 5, 1912, II, S. 716, 717

Grégoire und Hendrick¹⁾ schlagen das folgende Verfahren vor, um in dem Harn dei betreffenden Kuh das Antifebrin nachzuweisen. Sie versetzen den fraglichen Harn mit Phosphorsäure bis zur sauren Reaktion und schütteln mit Aether aus. Die atherische Lösung erhält einen geringen Wasserzusatz; dann wird der Aether vertrieben und zum Rückstand ein Viertel seines Volumens Salzsäure hinzugefügt. Das Reaktionsgemisch wird hierauf kurze Zeit gekocht und nach dem Erkalten 1 ccm Karbolwasser und einige Tropfen Chlorkalk zugegeben (Indophenolreaktion). Eine Rotfärbung des Harns verrät die Gegenwart von Antifebrin, selbst wenn nur 1:100 000 vorhanden war. Die Färbung bleibt etwa bis zur 8. Stunde sehr intensiv, nimmt dann allmählich ab und verschwindet nach 24 Stunden vollständig. Es ist dieser Farbstoff jedenfalls identisch mit demjenigen, von welchem Dragendorff²⁾ schon 1887 angegeben hat, daß er aus dem mit Salzsäure behandelten Harn durch Chloroform oder Amylalkohol extrahiert werde.

Eine Vorschrift, welche sich ebenfalls auf die Salzsäurespaltung gründet, gibt ferner Fulmer³⁾ an, um das giftigere Azetanilid im Phenazetin nachzuweisen:

Man kocht 0,1 g der Substanz 1 Minute mit 1 ccm konzentrierter Salzsäure, verdünnt mit 10 ccm Wasser und filtriert. Zum Filtrat setzt man 3 Tropfen einer 3%igen Chromsäurelösung. Liegt reines Phenazetin vor, so erhält man mit diesem Reagens eine dauernde rubinrote Farbe, während das Azetanilid einen dunkelgrünen Farbenton und die Ausscheidung eines grünen, flockigen Niederschlages bedingt, dessen Menge approximativ den Entscheid gestattet, wie viel Antifebrin im Phenazetin enthalten war.

Erwähnt seien hier auch die folgenden Reaktionen auf Azetanilid und Phenazetin⁴⁾: Man kocht ca. $\frac{1}{10}$ g Azetanilid mit 1 ccm Salzsäure. Nach dem Erkalten fügt man 5 Tropfen frisches Chlorwasser hinzu, worauf eine kornblumenblaue, allmählich verblassende Färbung auftritt⁵⁾. Phenazetin gibt dagegen nach dem Erkalten seiner Lösung

¹⁾ Grégoire u. Hendrick, Bull. de l'assoc. belge des chimistes, aus Zeitschr. d. Allgem. Oesterr. Apotheker-Vereins 58 (1904) 1248.

²⁾ Dragendorff, Chem. Zentralbl. [8. F.] 18 (1887) 1882.

³⁾ Fulmer, Deutsch-amerik. Apotheker-Ztg. 25 117.

⁴⁾ Bei den zur Unterscheidung des Phenazetins von Antifebrin und Antipyrin geeigneten Salpetersäureproben von Autenrieth und Hinsberg, Archiv d. Pharm. 229 (1891) 456, wo es zur Bildung des charakteristischen gelbgefärbten Mononitrophenazetins $C_6H_5(NO_2)(OC_2H_5)(NHCOCH_3)$ kommt, ist dagegen keine Wasserstoffionenkatalyse beteiligt.

⁵⁾ Beckurts, Anal. Chem. f. Apotheke, 2. Aufl., Stuttgart 1908, S. 96.

(in konzentrierter Salzsäure) mit frischem Chlorwasser eine rotviolette Färbung, die beim Stehen rubinrot wird ¹⁾. Phenazetin läßt sich auch in der Weise ermitteln, daß man es mit konzentrierter Salzsäure zum Kochen erhitzt, die Lösung mit der 3fachen Wassermenge versetzt und nach dem Erkalten und Filtrieren einige Tropfen Chlorkalklösung hinzufügt. Es tritt hierauf eine karminrote Färbung auf, die bei Ammoniakzusatz in Violett umschlägt ²⁾. Man kann auch die salzsaure Lösung mit der 10fachen Wassermenge verdünnen und eine 3%ige Chromsäurelösung hinzufügen, worauf eine rubinrote Färbung auftritt ³⁾. Zum Nachweis von Azetanilid kann man endlich so verfahren, daß man mit konzentrierter Salzsäure 1 Minute kocht, erkalten läßt und hierauf eine geringe Quantität Chlorkalklösung hinzufügt. Die auftretende Rotfärbung geht bei Zusatz von Ammoniak in Indigblau über ⁴⁾. Liegt Harn zur Untersuchung vor, so versetzt man denselben mit einem Viertel seines Volumens konzentrierter Salzsäure, kocht auf und gibt nach dem Erkalten einige Kubikzentimeter Phenollosung und etwas Chlorkalklösung hinzu ⁵⁾.

Die Säurespaltung des Harnindikans.

Wie bei dem Nachweis der genannten Fiebermittel im Harn die Salzsäure als beschleunigendes Agens für die Zerlegung der Aetherschwefelsäuren verwendet wird, so kommt ihr die nämliche Funktion auch zu bei der klinisch außerordentlich wichtigen Indikanbestimmung ⁶⁾;

¹⁾ Beckurts, Anal. Chem. f. Apotheker, 2. Aufl., Stuttgart 1908, S. 99, 227

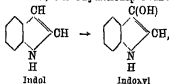
²⁾ Beckurts, Anal. Chem. f. Apotheker, 2. Aufl., Stuttgart 1908, S. 99.

³⁾ Beckurts, Anal. Chem. f. Apotheker, 2. Aufl., Stuttgart 1908, S. 99.

⁴⁾ Beckurts, Anal. Chem. f. Apotheker, 2. Aufl., Stuttgart 1908, S. 226.

⁵⁾ Beckurts, Anal. Chem. f. Apotheker, 2. Aufl., Stuttgart 1908, S. 265.

⁶⁾ Da das Indoxyl, welches im Harn als gepaarte Schwefelsäure Indoxylschwefelsäure (Indikan) erscheint, ein Oxydationsprodukt des Indols.



eines charakteristischen Produktes der Darmfaulnis des Eiweißes, ist, so dient die Indikanbestimmung als Maß für die Intensität der Fäulnisprozesse im Darm. Dieselbe ist naturgemäß um so größer, je länger die Verdauungsprodukte der Wirkung der Fäulnisbakterien ausgesetzt sind. Bei Hindernissen, insbesondere im Bereich des Dünndarms — Hindernisse, die in einer einfachen Kotstauung oder in einer Passageverhinderung infolge Gedarmverschlingung bestehen können —, findet

denn hier wird die Indoxyl- oder auch eventuell die Skatoxylschwefelsäure in ihre Komponenten zerlegt. Das in Freiheit gesetzte Indoxyl wird dann durch Chlorkalk, Eisenchlorid oder Alkalipersulfat zu Indigo oxydiert und durch die auftretende Blaufärbung nachgewiesen. Auch kann das Indigoblau durch Wägung oder spektrophotometrisch oder kolorimetrisch bestimmt werden. Gewichtsanalytisch verfährt man am besten nach der von Jaffé¹⁾ angegebenen Vorschrift.

Handelt es sich nur um den qualitativen Nachweis bzw. um die Prüfung, ob der Indikangehalt vermehrt ist, so kann man sich hierzu ebenfalls der Jafféschen Probe bedienen, nach welcher dem zu untersuchenden Harn im Reagenzglas die nämliche Menge konzentrierter Salzsäure und dann ein Tropfen (bei negativem Ausfall tropfenweise mehr) einer halbgesättigten Chlorkalklösung hinzugefügt wird. Doch muß der Chlorkalkzusatz sehr sorgfältig erfolgen, da schon ein ganz kleiner Ueberschuß dieses Oxydationsmittels hinreicht, um den entstandenen Indigo sofort weiter zu dem gelben Isatin zu oxydieren, so daß es gar nicht zur Ausbildung einer Blaufärbung kommt. Dagegen erscheint es so gut wie unmöglich, Indikan nach der Obermayerschen Probe zu übersehen²⁾. Auch hier dient konzentrierte Salzsäure zur Aufspaltung der Indoxylschwefelsäure. Das spaltende Agens fungiert aber zugleich als Oxydationsmittel, da die zur Verwendung kommende Salzsäure 4 g Eisenchlorid im Liter gelöst enthält. Dieses sog. Obermayersche Reagens wird dem Harn ebenfalls zu gleichen Teilen zugegeben und nach wenigen Minuten der gebildete Indigo durch Schütteln mit Chloroform extrahiert. Im Prinzip völlig analog den beiden soeben erwähnten Reaktionen ist auch die weniger verbreitete Persulfatprobe von Amann³⁾, die in der Weise ausgeführt wird, daß man zu 20 ccm Harn einige Tropfen reine Schwefelsäure, 5 ccm Chloroform und danach 5 ccm einer 10%igen Lösung von Natriumpersulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ setzt, worauf gründlich durchgeschüttelt wird. Wie bei der Obermayerschen Probe erscheint auch hier das sich absetzende Chloroform blau gefärbt.

dabei infolge der Stagnation eine ausgiebige Indolbildung und dementsprechend eine reichliche Ausscheidung von Indoxyl im Harn statt. Ferner findet sich häufig bei schweren Infektionskrankheiten der Indikangehalt des Harns stark vermehrt, was unter anderem mit der Bildung von Indol als Stoffwechselprodukt gewisser Bakterien in Zusammenhang stehen könnte.

¹⁾ Jaffé, Pfügers Archiv 3 (1860) 448; Zeitschr. f. anal. Chem. 10 (1871) 126; Virchows Archiv 70 (1877) 78

²⁾ Obermayer, Wiener klin. Wochenschr. (1890) Nr. 9

³⁾ Amann, Revue méd. de la Suisse romande (1897) 449.

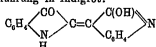
Der quantitativen Bestimmung des Indikans wird ebenfalls die Oxydation des durch Säurespaltung in Freiheit gesetzten Indoxyls zu Indigoblau zugrunde gelegt, und zwar hat sich auch hier das Obermayer'sche Reagens vorzüglich bewährt.

Nach Wang ¹⁾ werden zu 800 cem Harn 25–50 cem einer 20%igen Bleiazetatlösung in Portionen zugesetzt und die Flüssigkeit filtriert. 250 cem des Filtrats werden mit der nämlichen Menge des Reagens von Obermayer versetzt und eine Minute mit 80 cem Chloroform im Scheidetrichter ausgeschüttelt. Die Chloroformschicht wird abgelassen und das Ausschütteln mit frischem Chloroform so lange wiederholt, bis dasselbe farblos erscheint. Die vereinigten Chloroformextrakte werden hierauf durch sukzessives Ausschütteln mit Wasser (2–3mal), danach mit 1%iger Natronlauge und zuletzt abermals mit Wasser gereinigt, durch Asbest filtriert, das Chloroform abdestilliert, der Rückstand auf dem Wasserbad getrocknet, noch warm mit 10 cem konzentrierter Schwefelsäure versetzt und durch 10 Minuten währendes Erwärmen auf dem Wasserbad in Lösung gebracht. Die so gebildete Lösung von Indigosulfosäure wird hierauf mit viel Wasser verdünnt und von einer auf eine Oxalsäurelösung von bekanntem Gehalt eingestellten Kaliumpermanganatlösung ²⁾ bis zur Gelbfärbung der Flüssigkeit hinzugefügt.

Auf demselben Prinzip basiert ferner die Methode von Ellinger ³⁾, bei welcher der Titer der ungefähr 8%igen Permanganatlösung, die zur Titration der Indigosulfosäure ⁴⁾ dient, auf reines Indigotin eingestellt wird.

Erwähnt sei, daß H. Strauß ⁵⁾ auch ein kolorimetrisches Verfahren zur Bestimmung des Indigblaus angegeben hat.

Ferner kann man das durch die katalytische Indikanspaltung gebildete Indoxyl durch die Ueberführung in Indigrot:



vermittels Isatinsalzsäure bestimmen. Diese von Bouma ⁶⁾ ausgearbeitete Methode bedient sich zweier aufeinanderfolgender Säurekatalysen, da der Spaltungsreaktion eine ebenfalls in Gegenwart von Säuren sich vollziehende Kondensationsreaktion ⁷⁾ folgt. Nach dieser Methode wird das nach der Bleiazetatlösung erhaltene klare Filtrat $\frac{1}{4}$ Stunde mit dem nämlichen Volumen Isatinsalzsäure ⁸⁾ auf

¹⁾ Wang, Zeitschr. f. physiol. Chem. 25 (1898) 406, 27 (1899) 185, 28 (1899) 576.

²⁾ 5 cem einer 8%igen Kaliumpermanganatlösung + 195 cem Wasser. Der Oxalsäurewert der Titerlösung liefert mit 1,04 multipliziert die Indigomenge.

³⁾ Ellinger, Zeitschr. f. physiol. Chem. 38 (1903) 192.

⁴⁾ Der wie bei der vorigen Methode gewonnene Indigorückstand wird ebenfalls durch 10 cem Schwefelsäure in die Indigosulfosäure übergeführt, worauf 100 cem Wasser hinzugefügt werden.

⁵⁾ H. Strauß, Deutsche med. Wochenschr. 29 (1902) 299.

⁶⁾ Bouma, Zeitschr. f. physiol. Chem. 32 (1901) 82, 39 (1903) 356.

⁷⁾ Siehe im folgenden.

⁸⁾ 20 mg Isatin puriss. Merck. in 1000 cem reinster konzentrierter Salzsäure.

dem Wasserbad behandelt und nach dem Abkühlen Smal mit je 80 cem Chloroform extrahiert. Die Chloroformextrakte werden sorgfältig in ein Kölbchen abgegossen, das Chloroform auf dem Wasserbad abdestilliert, der Rückstand 2 Stunden bei 110° getrocknet, Reste des Reagenses durch mehrmaliges Waschen mit heißem Wasser eliminiert, wieder getrocknet und der mit Schwefelsäure aufgenommene Rückstand mit Permanganat titriert, nachdem die Permanganatlösung zuvor auf reines Indigrot eingestellt worden ist. Bei der Berechnung darf nicht vergessen werden, daß nur die Hälfte des gebildeten Indigrots dem Indoxyl entstammt. Diese Methode ist von Bouma¹⁾ selbst mit Hilfe einer Indigrotstandatlösung in ein handliches und genau arbeitendes kolorimetrisches Verfahren umgewandelt worden.

Auch aus Indoxyl allein läßt sich Indigrot gewinnen und diese Umwandlung geht schon vor sich beim Erhitzen des Harns für sich allein oder in Gegenwart von Salzsäure; noch besser aber begreiflicherweise bei Zusatz der oxydierend wirkenden Salpetersäure, deren sich Rosin²⁾ zur Darstellung des Indigrots aus Harn bedient. Giacosa³⁾ Farbstoff, der ebenfalls durch Einwirkung von Säuren auf Harn entsteht, sowie das Urosein, welches Nencki und Sieber⁴⁾ im pathologischen Harn und Rosin⁵⁾ außerdem im Harn von Gesunden durch Zusatz von Mineralsäuren erhalten, sind hier ebenfalls zu erwähnen, könnte man doch bei der Analogie der Darstellung des Uroseins⁶⁾ (Säurespaltung und Oxydation durch ein gleichzeitig anwesendes Oxydationsmittel: geringe Mengen Chlorwasser, Chlorkalk oder Nitrit) versucht sein, hier auf die nämliche oder auf eine verwandte Ursache der Farbstoffbildung zurückzugreifen. Um einen Farbstoff der Indolgruppe scheint es sich dabei wenigstens zu handeln, da nach Herter⁷⁾ als Chromogen des Uroseins, — welches wahrscheinlich auch mit dem irrümlicherweise als Skatolrot beschriebenen unter ähnlichen Bedingungen aus dem Harn entstehenden Farbstoff identisch ist, — die Indoleessigsäure fungiert⁸⁾. Verwandt sind vielleicht

¹⁾ Bouma, Deutsche med. Wochenschr. 28 (1902) 705; siehe ferner Verum, Zeitschr. f. physiol. Chem. 45 (1905) 459.

²⁾ Rosin, Virchows Archiv 123 (1891) 519.

³⁾ Giacosa, Ann. chim. farm. [4] 3, 201; Ber. d. chem. Ges., Ref. 20 (1887) 393; Jahresber. f. Thierchem 1886, 213

⁴⁾ Nencki u. Sieber, Journ. f. prakt. Chem. [2] 26 (1882) 333.

⁵⁾ Rosin, Zentralbl. f. klin. Medizin (1889) 510.

⁶⁾ Rosin, Zentralbl. f. klin. Medizin (1899) 510; Deutsche med. Wochenschrift 40 (1893) 51; siehe auch Herter, Journ. Biol. Chem. 4 (1908) 289.

⁷⁾ Herter, Journ. of Biol. Chem. 4 (1908) 253.

⁸⁾ Siehe Näheres über die letztgenannten Farbstoffe in dem von Samuely bearbeiteten Abschnitt: Tierische Pigmente und Farbstoffe, in Abderhaldens Handbuch d. biochem. Arbeitsmethoden, spez. Teil, Bd. 2, 1910, S. 741, 754, 755.

auch die Melamine, zu deren Darstellung die katalytische Methode der Hydrolyse mittels Säuren benutzt werden kann¹⁾.

Die Katalyse hochmolekularer Ester.

Die Säurespaltung des Indikans, die von der analytischen Chemie in ausgiebiger Weise verwendet wird, repräsentiert schon einen speziellen Fall der Esterkatalyse, deren Theorie mit derjenigen der Rohrzuckerinversion in den wesentlichen Punkten zusammenfällt. Es war daher in diesem Zusammenhang, wie auch schon bei der Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration im Magensaft (dies Kapitel) sowie im *allgemeinen Teil* schon so oft Gelegenheit geboten, auf dieses wichtige Kapitel der Wasserstoffionenkatalyse einzutreten, daß an dieser Stelle nicht noch einmal auf die einfache Esterspaltung zurückgegriffen werden soll. Dagegen kann an den durch H⁺-Ionen beschleunigten Hydrolysen komplizierter gebauter Ester, wie sie im lebenden Organismus als eine der wichtigsten aufbauenden Gruppen vorhanden sind, um so weniger vortübergegangen werden, als die Bestimmung dieser Stoffe eine Aufgabe ist, die an den biochemischen Analytiker häufig herantritt. Für die in quantitativer Hinsicht dominierenden Stoffe, welche der erwähnten Körperklasse angehören, die Fette, kommen allerdings Methoden im Gebiet der Wasserstoffionenkatalyse kaum in Frage. Um so größere Bedeutung kommt diesem Modus der Aufspaltung bei den Lipoiden zu, die einen nicht unbeträchtlichen Anteil am Aufbau aller Zellen, namentlich aber der Gehirnzellen besitzen. So ist es ein dem Biochemiker wohlbekanntes Kennzeichen aller Cerebroside, daß sie beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Galaktose abzuspalten vermögen²⁾, und auch gleichartige Spaltungen mit Salzsäure, wie beim Aminocerebrininsäureglykosid³⁾, und Salpetersäure⁴⁾ sind häufig durchgeführt worden. Als Spaltprodukte konnten ferner bei dem Phosphatid von Cousin⁵⁾ (Kephalin) festgestellt werden: Cholin, Glycerophosphorsäure, Stearinsäure und ungesättigte Säuren der Linolsäurereihe. Die quantitative Be-

¹⁾ Siehe darüber das in voriger Fußnote zitierte Kapitel in Abderhaldens Handb., S. 764.

²⁾ Siehe das von Cramer behandelte Kapitel: Darstellung und Eigenschaften der für die Nervengewebe charakteristischen Lipide, in Abderhaldens Handb., spez. Teil, Bd. 2, 1910, S. 784, 793.

³⁾ Loc. cit. vorige Fußnote, S. 789.

⁴⁾ Loc. cit. vorige Fußnote, S. 788.

⁵⁾ COUSIN, Journ. Pharm. Chim. 24 (1900) 101.

stimmung der Cerebroside beruht nach der von Koch¹⁾ ausgearbeiteten Methode auf der erwähnten Abspaltung der Galaktose mit Hilfe der Säurekatalyse und auf der nachherigen Ermittlung der Menge dieses Spaltproduktes. Nach Koch verfährt man dabei folgendermaßen:

Der Niederschlag der Lipide²⁾ wird abfiltriert, gewaschen, in heißem Alkohol gelöst und in einen 200-cm-Kolben gebracht. Danach wird der Alkohol verdampft und der Rückstand 20 Stunden am Rückflußkühler mit 1%iger Salzsäure gelinde gekocht. Hierauf bringt man das Reaktionsgemisch in einen Meßkolben und versetzt mit einer gesättigten Natriumsulfatlösung, bis die Flüssigkeit rasch und klar filtriert. Ein bestimmter Teil der Flüssigkeit wird dann mit Natronlauge neutralisiert, mit 10–20 cm Fehlingscher Lösung versetzt, über freier Flamme zum Kochen erhitzt und danach mehrere Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Der grobkörnige Niederschlag von Kupferoxydul wird hierauf in bekannter Weise gesammelt, gewaschen, getrocknet, gegluht, gewogen und aus einer von Koch angegebenen Tabelle die einer bestimmten Galaktosemenge entsprechende Cerebrin-, Homocerebrin- oder Cerebrinsäurequantität abgelesen³⁾. In derselben Weise wird auch nach Noll⁴⁾ das Protopan quantitativ bestimmt, nur erfolgt seine Bestimmung aus der Galaktosemenge nach einer eigenen Tabelle⁵⁾.

Noch zahlreiche andere Esterspaltungen ließen sich hier anführen, wie z. B. die Hydrolyse des Apotropins zu Tropin und Atropasäure, die sich in Gegenwart von Säuren neben der Isomerisierung des Apotropins zum Belladonnin vollzieht⁶⁾. Doch sind diese Reaktionen analytisch von geringer Wichtigkeit. Erwähnt sei hier nur die Hydrolyse des Colchicins zu Colchicin und Methylalkohol, die sich beim Kochen mit schwefelsäure- oder salzsäurehaltigem Wasser nach der Gleichung:

¹⁾ Koch, Amer. Journ. Physiol. 11 (1904) 303.

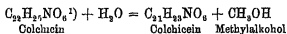
²⁾ Der nach der Alkohol-Aetherextraktion verbleibende Rückstand wird mit Wasser höchstens 24 Stunden sich selbst überlassen. Nach der Ueberführung in einen Meßkolben wird kräftig geschüttelt, 1–2 cm konzentrierte Salzsäure und 2–4 cm Chloroform zugesetzt, nochmals geschüttelt, zur Marke aufgefüllt und nach dem Absetzen (3–14 Tage), das durch zurückbleibende Alkoholeste von der Extraktion her verzögert wird, der Niederschlag in der oben angegebenen Weise weiter verarbeitet.

³⁾ Siehe die Tabelle in Abderhaldens Handb., loc. cit. spez. Teil, Bd. 2, 1910, S. 811.

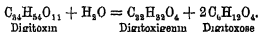
⁴⁾ Noll, Zeitschr. f. physiol. Chem. 27 (1899) 370.

⁵⁾ Abderhalden, loc. cit. Fußnote, S. 813.

⁶⁾ Siehe darüber das von Julius Schmidt bearbeitete Kapitel. Methoden zur Darstellung von Alkaloiden, in Abderhaldens Handb., loc. cit. spez. Teil, Bd. 2, 1910, S. 928, wo sich auch die von Ladenburg, Ann. d. Chem. 217, 290, bewerkstelligte Gegenreaktion, die Synthese des Atropans aus den Komponenten mittels Salzsäure angegeben findet.



vollzieht und die weitere Spaltung des Colchicins durch starke Salzsäure zu Trimethylcolchicinsäure und Essigsäure²⁾, da der bekannte Nachweis des Colchicins durch die intensive Gelbfärbung seiner wäßrigen Lösungen bei Zusatz von wenigen Tropfen einer Mineralsäure³⁾ mit der Säurekatalyse des Colchicins in Zusammenhang stehen könnte, und ähnliche Verhältnisse dürften auch vorliegen bei der Digitoxinreaktion von Kiliani⁴⁾, da auch hier in Gegenwart von alkoholischer Salzsäure eine Hydrolyse des Digitoxins zu Digitoxigenin und Digitoxose stattfindet⁵⁾:

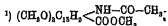


Die Kondensationskatalysen.

Außer den im vorangegangenen behandelten, durch Wasserstoffionen katalytisch beschleunigten Spaltungsreaktionen bedient sich die analytische Chemie auch der Kondensationskatalyse.

1. Die innere Anhydrierung.

Den einfachsten Fall dieser Art repräsentiert die intramolekulare Wasserabspaltung. Als typische Beispiele hierfür können die Laktombildung und die Umwandlung der Oxymethylbenzoesäure in Phtalid angeführt werden. Analytisch kommen jedoch diese im *allgemeinen Teil* (S. 160, 209, 210, 211, 248, 398, 493) erwähnten Vorgänge kaum in Betracht. Wichtiger ist in dieser Hinsicht die Anhydrierung, welche das Kreatin beim Erwärmen mit Mineralsäuren erleidet:

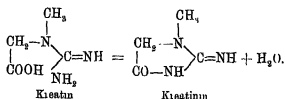


²⁾ Siehe Autenrieth, Der Nachweis der Gifte auf chemischem Wege, in Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden, Bd. 5, 1912, II, S. 711.

³⁾ Autenrieth, loc. cit. vorige Fußnote, S. 778

⁴⁾ Kiliani, Ber. d. chem. Ges. 24 (1891) 340, empfiehlt, eine Spur Digitoxin in 3–4 ccm einer Mischung von 100 ccm Eisessig und 1 ccm 5%iger Ferrisulfatlösung aufzulösen und mit einem Gemisch, das auf 100 ccm Schwefelsäure 1 ccm 5%ige Ferrisulfatlösung enthält, zu unterschichten, worauf zunächst die Berührungszone dunkel erscheint; hierauf entwickelt sich erst ein blauer Streifen und allmählich erscheint die Eisessigschicht indigoblau gefärbt.

⁵⁾ Autenrieth, loc. cit. vorletzte Fußnote, S. 802.



Das so gebildete innere Anhydrid, das Kreatinin, kommt gleich wie das Kreatin im Harn vor, und beide Körper können miteinander verwechselt werden. Um zu entscheiden, welcher von beiden vorliegt, empfiehlt sich die Anstellung der im vorigen Kapitel (S. 45, 46) besprochenen Weylschen Kreatininreaktion. Fällt dieselbe negativ aus, so werden die fraglichen Kristalle in einer geringen Menge verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung stark eingeeengt, mit Wasser verdünnt und hierauf erst mit viel essigsaurem Natrium und dann mit einigen Tropfen Chlorzinklösung versetzt. War die Ausgangssubstanz Kreatin, so fällt nun Kreatinin-Chlorzink kristallinisch aus.

2. Die Kondensation verschiedener Moleküle.

Die Esterbildung mittels Salzsäure als Katalysator.

Unter den Kondensationsreaktionen, bei denen sich mehrere Moleküle beteiligen, sind an erster Stelle die katalytischen Esterifizierungen zu nennen, welche Säuren in alkoholischer Lösung in Gegenwart von Salzsäure erleiden. Daß das nämliche Agens, die Salzsäure, sich sowohl spaltend wie synthetisierend gegenüber dem Ester verhalten konnte, erregte in früherer Zeit viel Kopfzerbrechen. Von Sapper¹⁾ sind zur Aufklärung dieses scheinbaren Widerspruchs systematische Versuche angestellt worden, welche dazu führten, die Abhängigkeit der Einwirkung von der Menge der Säure und die zunehmende Verlangsamung der Reaktion sowie einzelne konstitutive Einflüsse festzustellen, ohne daß jedoch der Zweck, zu welchem die Versuche in Angriff genommen waren, erreicht wurde. Sapper suchte sich in Anlehnung an die Theorie von Friedel mit der Vorstellung zu helfen, daß sich erst das Haloidanhydrid der Säure bildet und daß sich dieses hierauf mit dem Alkohol umsetzt, so wie Ostwald bis zur experimentellen Prüfung dieser Theorie in seinem Institut durch Tafel²⁾ umgekehrt die intermediäre Bildung von Halogenalkyl in Betracht gezogen hat³⁾.

¹⁾ Sapper, Ann. d. Chem. u. Pharm. 211 (1882) 178

²⁾ Loc. cit. im Kapitel: Definitionen und Gesetze der Katalyse im *Allg. Teil*, S. 189.

³⁾ Wie der Esterspaltung durch Säuren eine Estersynthese entspricht (siehe

Die Anwendung der Esterifizierung zur Bestimmung von Harz in Seife.

Was die analytische Anwendung der Esterbildung betrifft, so haben Evans und Beach ¹⁾ sowie Twitchell ²⁾ hierauf eine Bestimmungsmethode von Harz in Seife gegründet³⁾, welche sich auf den Umstand stützt, daß in einem Gemisch von Harz mit Fettsäuren in absolut alkoholischer Lösung⁴⁾ nur die letzteren einer Esterifikation durch Chlorwasserstoff zugänglich sind. Die einzuhaltende Vorschrift lautet:

auch Petersens Arbeit über die Methyl esterbildung, Zeitschr. f. physik. Chem. 16 (1895) 885], so sollte man durch Säuren nicht nur die Spaltung der Polysaccharide, sondern auch deren Aufbau bewerkstelligen können. Eine hierhergehörige Beobachtung ist auch schon von Musculus u. Arthur Meyer, Compt. rend. 92 (1881) 528, mitgeteilt worden, welche aus Glukose, konzentrierter Schwefelsäure und absolutem Alkohol einen dextrinartigen, weißen Niederschlag erhalten haben, und in späterer Zeit sind weitere Angaben über Reversionsdextrine usw. hinzugekommen, so daß an dem Vorhandensein dieser theoretisch zu erwartenden Erscheinung heute wohl kaum mehr zu zweifeln ist. Erinnert sei ferner daran, daß für die analogen Fermentwirkungen derartige Synthesen in verschiedenen Fällen beobachtet und als Reversionsphänomen interpretiert worden sind. So wurde von Cremer, Ber. d. chem. Ges. 32 (1899) 2082, die Neubildung von Glykogen bzw. nach den Ergebnissen der späteren Forschung eines anderen höheren Kohlenhydrats in mit Fruktose versetztem Hefepießsaft festgestellt, und Buchner (Buchner-Hahn, Die Zymasegärung, Untersuchungen über den Inhalt der Hefezellen und die biologische Seite des Gärungsproblems, 1. Aufl., München 1903, S. 55) war es, der diese Erscheinung mit einem revertierenden Enzym in Zusammenhang gebracht hat. Hierher gehört auch das von Haiden u. Young, Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 1067 sowie Buchner u. Meisenheimer, Ebenda 39 (1906) 8201, geführte Beweis, daß bei der alkoholischen Gärung ein Teil des Zuckers zu einem höheren Polysaccharid aufgebaut wird, sowie die zahlreichen, im letzten Kapitel des *Allg. Teils* und im folgenden Band (*Fermente*) angeführten ähnlichen Fälle.

¹⁾ Evans u. Beach, Amer. Chem. Journ. 17 (1895) 59.

²⁾ Twitchell, Journ. anal. appl. chem. 5, 873.

³⁾ Auch von Gladding ist eine Trennungsmethode von Fettsäuren und Harzsäuren angegeben worden. Es scheint jedoch, daß dieselbe weniger günstige Resultate liefert. Wenigstens haben Ulzer u. Defris (Fußnote 2 folgende Seite) bei der Trennung der Fettsäuren und Harzsäuren eines Angola- und eines Cowie-Copals die Gladdingsche Methode nicht quantitativ ausführbar befunden. Auch gibt Archbutt, Analyst 20, 8, an, daß man bei der Gladdingschen Methode die alkoholische Lösung nur dann direkt benutzen darf, wenn die Seife nicht überfettet ist, in welchem Fall das Neutralfett erst durch Kochen mit alkoholischem Kali verseift oder mit Äther entfernt werden muß.

⁴⁾ Siehe über Esterifikation Menschutkin, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 1 (1882) 162, und *Allg. Teil* im Kapitel: Konstitutive Einflüsse in der Katalyse, S. 484 ff.

Man bringt 2—3 g der zu untersuchenden Mischung von Fettsäuren und Harz und das 10fache Volumen absoluten Alkohol in ein Kolbchen und leitet bei sorgfältiger Kühlung (Wasser und Eis) einen mäßigen Strom von trockenem Chlorwasserstoffgas hindurch. Nach etwa $\frac{3}{4}$ Stunden wird kein Chlorwasserstoff mehr absorbiert, und an der Oberfläche der Flüssigkeit scheiden sich die gebildeten Ester ab. Nun nimmt man den Kolben aus dem Kühlwasser heraus, läßt ihn $\frac{1}{2}$ Stunde stehen, verdünnt den Inhalt mit dem 5fachen Volumen Wasser und kocht so lange, bis sich das Harz und die Ester in einer Schicht an der Oberfläche gesammelt haben und die Lösung klar erscheint. Dann gibt man Petroläther hinzu, greßt das Ganze in einen Scheidetrichter, spült den Kolben mit Petroläther nach und läßt die saure Lösung abfließen. Die etwa 50 ccm betragende Petrolätherlösung wird zuerst mit Wasser gewaschen und dann mit einer Mischung von 5 g Kalilauge, 5 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser geschüttelt. Dabei wird das Harz verseift und geht in die wäßrige Lösung, welche abgelassen wird. Dieses Ausschütteln mit Kalilauge muß öfters wiederholt werden¹⁾. Schließlich wäscht man noch mit Wasser nach, gibt das Washwasser zu den vereinigten Harzlosungen hinzu und versetzt diese mit Säure, um das Harz abzuscheiden. Hierauf wird das Harz gesammelt, getrocknet und gewogen.

Statt Petroläther kann man auch, wie es Twitchell tut, gewöhnlichen Aether verwenden, die ätherische Lösung mit Wasser waschen, bis das Washwasser nicht mehr sauer reagiert, und hierauf 50 ccm neutralen Alkohol hinzugeben. Die Menge der Harzsäuren läßt sich dann mit Normalnatron titrimetrisch bestimmen.

Ulzer und Defris²⁾ haben bezüglich der Trennung von Fettsäuren und Harzsäuren darauf aufmerksam gemacht, daß die Schellackharzsäuren gewissermaßen eine Mittelstellung zwischen den Harzsäuren und den Fettsäuren einnehmen, indem sie in alkoholischer Lösung durch Salzsäure zum Teil in Ester überföhrbar sind.

Die Anwendung der Esterbildung bei der Bestimmung der aus Eiweiß abgespaltenen Monoaminosäuren.

Des weiteren hat dieses Prinzip der Esterifizierung Emil Fischer³⁾ in den Stand gesetzt, Glykokoll, d-Alanin, d-Valin, l-Leucin,

¹⁾ Anderenfalls finden nach Lewkowitch, Journ. Soc. Chem. Ind. 12, 503, sowie Evans u. Beach (loc. cit.) Verluste statt.

²⁾ Ulzer u. Defris, Zeitsch. f. anal. Chem. 36 (1897) 24.

³⁾ Emil Fischer, Zeitschr. f. physiol. Chem. 33 (1901) 151

l-Prolin, l-Asparaginsäure, d-Glutaminsäure, l-Serin und l-Phenylalanin aus dem Rückstand des filtrierten und eingedampften Hydrolysegemisches¹⁾ der Eiweißkörper zu isolieren. Man verfährt dabei in der Weise, daß man diesen Rückstand, der nicht fest sein darf, mit der 3fachen Gewichtsmenge absoluten Alkohols übergießt und bis zur Sättigung gasförmige Salzsäure einleitet²⁾. Um eine quantitative Gewinnung des Aminosäureesters handelt es sich dabei nicht. Doch kann man durch eine wiederholte Veresterung die Ausbeute erheblich verbessern³⁾.

Weitere Anwendungen der Esterbildung in Gegenwart von Säuren.

Die eben erwähnten Anwendungen stellen jedoch nur einen geringen Bruchteil all jener Fälle dar, wo die katalytische Esterifizierung der analytischen Chemie im engeren und weiteren Sinn Dienste zu leisten vermag. Schon im ersten Kapitel dieses Bandes konnte auf eine sehr bemerkenswerte analytische Anwendung dieser Methode bei Anlaß der Besprechung der Wasserbestimmung im Alkohol hingewiesen werden. Allerdings ist beim Äthylalkohol der Einfluß des Wassers auf die Dichte so groß⁴⁾, daß, wie Kailan⁵⁾ schon 1909 angegeben hat, bei Wassergehalten über 0,1% die reaktionskinetische Methode weniger zu leisten vermag als die Bestimmung der Wasserbeimischung auf Grund des spezifischen Gewichts, und daß dieser letzteren Methode auch bei geringeren Wassermengen als 0,1% die reaktionskinetische Bestimmung nicht überlegen ist, hat Kailan⁶⁾ neuerdings erwiesen. Doch hebt er zugleich die guten Leistungen der katalytischen Wasserbestimmung bei all den Medien hervor, wo der Wassergehalt die Dichte in geringerem Maße beeinflusst. Ferner dürften die grundlegenden Arbeiten Wegscheiders auch in analytischer Hinsicht eine reiche Fundgrube bilden, ungeachtet dessen, daß Wegscheider nur den rein wissenschaftlichen, nicht den praktischen

¹⁾ Siehe im vorhergehenden.

²⁾ Ueber die Details der Methode und die weitere Verarbeitung auf bestimmte Aminosäuren siehe Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden, Bd 2, 1910, S. 478

³⁾ Loc. cit. vorige Fußnote S 484 und Abderhalden, Zeitschr. f. physiol. Chem 37 (1903) 484, 499

⁴⁾ Spezifisches Gewicht des absoluten Äthylalkohols bei 25° = 0,78518

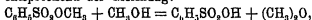
⁵⁾ Kailan, Zeitschr. f. Elektrochem. 15 (1909) 106; vgl. ferner Goldschmidt, Ebenda 12 (1906) 432.

⁶⁾ Kailan, Ber. d. chem. Ges 44 (1912) 2881.

Standpunkt bei seinen schönen, auf streng mathematischer Basis ruhenden Untersuchungen im Auge gehabt hat; denn Esterifizierungsdaten, die in so hohem Maße zur Charakterisierung einer Substanz geeignet sind, müssen sich auch zur Identifizierung und Unterscheidung von Stoffen oder Stoffgruppen tauglich erweisen. Ein Beispiel hierfür bietet

Die Anwendung der Esterbildung zur Unterscheidung von Karbonsäuren und Sulfosäuren.

Es ist das Verhalten der Karbonsäuren und der Sulfosäuren bei der Esterifizierung nach Wegscheider und Margarete Furcht¹⁾ ein durchaus verschiedenes, so daß daraus ohne weiteres auf die Natur der vorliegenden Säuren geschlossen werden kann. Während sich die Ester der Benzolsulfosäure, z. B. $C_6H_5SO_2OCH_3$, durch Einwirkung von Alkohol auf die Säure in der Hitze unter keinen Umständen darstellen lassen, da gebildeter Ester sofort mit dem Alkohol unter Aetherbildung²⁾ und Rückverwandlung zu Benzolsulfosäure weiter reagiert, entsprechend der Gleichung:



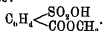
lassen sich Karbonsäuren, bei denen nicht die gleich zu besprechenden „sterischen Hinderungen“ im Spiele sind, glatt esterifizieren, und zwar kommt in diesem Zusammenhange vornehmlich die Esterifizierung durch Behandeln der alkoholischen Lösung der Säuren³⁾ mit Chlorwasserstoff in Frage. Die Fähigkeit zur Aetherbildung, welche der freien Schwefelsäure eigentümlich ist und damit im Zusammenhang stehend das Unvermögen, Ester nach der angegebenen Methode zu bilden, scheint sich bei allen Derivaten der Schwefelsäure mit intakter SO_2OH -Gruppe wiederzufinden, soweit das bisher auf diesen Punkt hin geprüfte Material diese Verallgemeinerung gestattet. Demgemäß stellten denn auch Wegscheider und Margarete Furcht

¹⁾ Wegscheider u. Margarete Furcht, Sitzungsber. d. kaiserl. Akad. d. Wiss., math.-naturw. Kl., Abt. II b 111 (1902) 890 (Sep.).

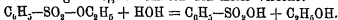
²⁾ Die Aetherbildung mit Hilfe von Benzolsulfosäureester hat Krafft studiert. [Siehe Krafft, Ber. d. chem. Ges. 25 (1892) 2256; Krafft u. Roos, Ebenda 26 (1893) 2823; Krafft, Lehrb. d. org. Chem., 3. Aufl., Leipzig u. Wien 1901, S. 498; siehe feiner Kastle u. Murrill, Amer. Chem. Journ. 17 (1895) 290.]

³⁾ Man kann auch die Same im Statu nascendi zur Einwirkung auf den Alkohol bringen, indem man sie aus ihren Salzen durch den eingeleiteten Chlorwasserstoff in Freiheit setzt. So haben Wegscheider und Furcht die m-Sulfobenzoesäure in der Weise esterifiziert, daß sie 20 g ihres Natriumsalzes mit 100 g absolutem Methylalkohol übergossen und zunächst in der Kälte, hierauf bei Wasserbadtemperatur 5 Stunden Chlorwasserstoff einleiteten.

bei der Veresterung von m- und p-Sulfobenzoessäure, sowie der o-Nitro-p-Sulfobenzoessäure, nach der katalytischen Methode, die interessante Tatsache fest, daß die Sulfogruppe völlig intakt bleibt. Von den drei möglichen Estern, dem Neutralester, der σ -Estersäure und der β -Estersäure, entsteht daher direkt nur die letztgenannte mit veresterter Karboxylgruppe:



Auch die Gegenreaktion zeigt bei den Karbonsäureestern und den meist nur durch Einwirkung von Jodmethyl auf die entsprechenden Silbersalze erhältlichen Sulfosäureestern typische Unterschiede, deren analytische Verwertbarkeit evident ist. Schon die Wirkung des Wassers allein drückt diese Verschiedenartigkeit aus. Die leichte Reaktionsfähigkeit der Alkohole mit den Sulfoestern findet sich auch bei dem Grundtyp der Alkohole, dem Wasser, wieder, das in einer der Aetherbildung analogen Reaktion den Ester verseift:



Die Verseifungsgeschwindigkeit ist weit größer als bei den Karbonsäureestern. Die Verseifungskonstante der Sulfosäureester durch Wasser allein erwies sich bei dem von Wegscheider und Furcht angestellten Vergleich sogar als 15mal größer als die Verseifungskonstante des Benzoessäureesters durch Salzsäure. Die Hydrolyse des Sulfosäureesters wird im übrigen nach Wegscheider¹⁾ nicht durch Wasserstoffionen katalytisch beschleunigt, was ein weiteres sehr charakteristisches Unterscheidungsmerkmal für die beiden Esterarten abgibt. Es handelt sich somit um die Gegensätze:

- Karbonsäureester: durch Wasser allein: sehr langsame Verseifung,
 durch Wasser + Wasserstoffionen: rasche Verseifung.
 Sulfonsäureester: durch Wasser allein: rasche Verseifung,
 durch Wasser + Wasserstoffionen nicht rascher als
 Sulfonsäureester ohne Wasserstoffionen, die vielmehr
 zu verzögern scheinen.

Die Abhängigkeit der Esterbildung von konstitutiven Einflüssen bei den Karbonsäuren und ihre analytischen Konsequenzen.

Auch die Veresterungsverhältnisse der Karbonsäuren sind vielleicht einer analytischen Anwendung fähig, da die Veresterung in

¹⁾ Wegscheider, Zetschr. f. physik. Chem. 41 (1902) 52, vgl. auch Kastle, Murill u. Frazer, Amer. Chem. Journ. 19 (1897) 896.

erheblichem Maße von der Konstitution der Karbonsäuren beeinflusst wird. Wiederum ist es Wegscheider, dem wir Untersuchungen von großer Tragweite über die hier vorliegenden Beziehungen verdanken. So zeigte er¹⁾, daß z. B. bei der Veresterung unsymmetrischer Dikarbonsäuren (Hemipinsäure) bei Gegenwart oder Abwesenheit von Mineral-säuren, im Gegensatz zu der Darstellung von Estersäuren aus sauren Salzen und Alkyljodiden oder aus Säureanhydriden mit Alkoholen, der Reaktionsverlauf von der Stärke der Karboxyle unabhängig ist, während er durch die „sterische Hinderung“ von seiten der benachbarten Substituenten stark in Mitleidenschaft gezogen wird, auch ist das ungleiche Verhalten diorthosubstituierter Mono- und Dikarbonsäuren bei den verschiedenen Esterifizierungsverfahren von Wegscheider²⁾ damit in Zusammenhang gebracht worden, daß bei der Esterifizierung mit Salzsäure eine Anlagerung an das Karbonyl der Karboxylgruppe stattfindet, welche Reaktion durch die Raumerfüllung³⁾ benachbarter Substituenten viel eher gestört werde⁴⁾ als der Ersatz von Metall durch Alkyl. Der schwierigen Esterifizierung, die z. B. bei der symmetrischen Tribrombenzoesäure in die Erscheinung tritt, entspricht, wie ebenfalls Wegscheider⁵⁾ zuerst hervorgehoben hat, eine ebenso schlecht ausgebildete Verseifungsfähigkeit des einmal gebildeten Esters⁶⁾ und der nämliche Forscher⁷⁾ war es endlich, der

¹⁾ Wegscheider, *Monatsh. f. Chem.* 16 (1895) 141, 18 (1897) 630

²⁾ Wegscheider, *Ber. d. chem. Ges.* 28 (1895) 1470, 3127.

³⁾ Wegscheider, *Beiz. d. chem. Ges.* 28 (1895) 1472, hat im Gegensatz zu Viktor Meyer (siehe im *Allg. Teil* das Kapitel: Konstitutive Faktoren in der Katalyse, S. 490 ff.) nicht das Atomgewicht, sondern das Atomvolumen für die Raumerfüllung der Substituenten herangezogen

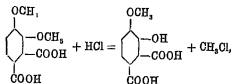
⁴⁾ Uebrigens werden nach Wegscheider, *Ber. d. chem. Ges.* 28 (1895) 2535, gerade jene Reaktionen durch Orthosubstituenten besonders gehindert, bei denen eine Anlagerung an mehrfach gebundenen Kohlenstoff stattfindet, wie z. B. die Verseifung der Nitrile und deren Umwandlung in Imidoester (Wegscheider, *Beiz. d. chem. Ges.* 28 (1895) 1470)

⁵⁾ Wegscheider, loc. cit. vorige Fußnote, *Beiz. d. chem. Ges.* 28 (1896) 1474, 3128, 29 (1896) Heft 14, Sep.; siehe ferner Angeli, *Ebenda* 29 (1896) Heft 12.

⁶⁾ Die im *Allg. Teil*, S. 493 besprochene Theorie über den Zusammenhang zwischen schwerer Veresterungsfähigkeit und schwerer Verseifbarkeit, welche Viktor Meyer entwickelt hat, ist von Wegscheider, *Ber. d. chem. Ges.* 28 (1895) 1474, 29 (1896) 2535, in schätzensvoller Weise angegriffen worden. Er wies darauf hin, daß einmal die Hemipinsäure bei der Einwirkung von Salzsäure in Methyl-norhemipinsäure übergeht, entsprechend der Gleichung:

auf die Bedeutung dieses Punktes für die Aufstellung von Strukturformeln, z. B. bei der Kampholkarbonsäure, hingewiesen hat¹⁾

Doch nicht allein Stellung und Volumen der Substituenten sind, wie schon im *allgemeinen Teil* (S. 497 ff.) hervorgehoben worden ist, bestimmend für die „sterische Hinderung“, sondern auch der chemische Charakter der Substituenten. Wie Kailan²⁾ gezeigt hat, verzögert die Amidogruppe in Orthostellung zum Karboxyl weit stärker als die Nitrogruppe, eine Verzögerung, die man mit um so größerem Recht auf das Salzsäurebindungsvermögen der Amidogruppe zurückführen dürfte, als die Verzögerung 3- oder 10mal so stark erscheint, je nachdem man mit dem Gesamtchlorwasserstoff oder mit dem überschüssigen, also nicht durch die Amidogruppe mit Beschlag belegten Chlorwasserstoff rechnet.



ein Beweis dafür, daß gerade das durch die Karboxyl- und Methoxylgruppe orthoständig geschützte Methoxyl am frühesten angegriffen wird und daß anderseits der Schluß Viktor Meyers, daß die den Eintritt hemmenden Gruppen zugleich umstände sind, das einmal eingeführte Radikal den angreifenden (verseifenden) Agentien zu entziehen, nicht bindend ist, könnte man doch auch in umgekehrter Weise folgern. „Wenn die Raumerfüllung zweier benachbarter Gruppen den Eintritt von Alkyl erschwert, so wird die durch gewaltsame Einführung des Alkyls hervorgerufene Spannung seinen Wiederaustritt befördern.“

¹⁾ Wegscheider, Ber. d. chem. Ges. 28 (1895) 1469, Anmerk. 3

²⁾ Siehe ferner außer den im vorigen zitierten die folgenden in dieses Gebiet einschlagenden Untersuchungen Wegscheiders: Monatsb. f. Chem. 16 (1895) 75, 180, 148, 18 (1897) 427, 629, 20 (1899) 692, 21 (1900) 811; Ber. d. chem. Ges. 36 (1903) 1544, 39 (1906) 1054; Oesterr. Chem.-Ztg. 4 (1901) 6, 5 (1902) 486, siehe ferner Prätorius, Monatsb. f. Chem. 26 (1905) 1, 27 (1906) 46, 28 (1907) 767; vgl. auch Brühl, Ber. d. chem. Ges. 28 (1895) 1918 und die Arbeiten von H. Goldschmidt. Siehe unter anderem außer im *Allg. Teil*, S. 219, 354, 462, 502–505, 527, sowie im 1. und 5. Kapitel des vorliegenden Bandes: Goldschmidt, Ber. d. chem. Ges. 29 (1896) 2208, 39 (1906) 711; Zeitschr. f. Elektrochem. 15 (1909) 4. Die letztere Arbeit hat Wegscheider, Ebenda 15 (1909) 106, zu einer Verwahrung gegen den von Goldschmidt gegenüber Kailan erhobenen Vorwurf des Uebergriffs in Goldschmidts Arbeitsgebiet veranlaßt.

³⁾ Kailan, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. in Wien, math.-naturw. Kl., Abt. IIb 115 (1906) 888.

Analytische Anwendungen der Esterbildung mittels konzentrierter Schwefelsäure.

Auch die Esterifizierung mittels konzentrierter Schwefelsäure kommt in Anwendung, so bei dem Nachweis von Salzsäure. Man versetzt zu diesem Zweck die methyl- oder athylalkoholische Salzsäurelösung mit dem halben Volumen konzentrierter Schwefelsäure. Beim Erwärmen der Flüssigkeit entsteht Salzsäuremethylether, der an seinem aromatischen Geruch erkannt wird¹⁾. Auch die Buttersäure wird durch konzentrierte Schwefelsäure esterifiziert, eine Methode, die beim Nachweis von Buttersäure in Glycerin in Anwendung kommt²⁾. Ist Buttersäure zugegen, so verrät sich dies durch einen Geruch nach Ananas, sobald das Glycerin mit einem Alkohol-Schwefelsäuregemisch versetzt wird.

In analoger Weise läßt sich Amylazetat darstellen, indem man Amylalkohol mit Natriumazetat und Schwefelsäure destilliert³⁾. Auch hier bildet der Fruchtgeruch⁴⁾ das Erkennungsmerkmal des entstandenen Esters, und das nämliche ist der Fall bei der verbreitetsten der in diese Gruppe gehörenden Proben, dem Essigsäurenachweis durch die Esterifizierung dieser Säure mittels Alkohol und Schwefelsäure zum Äthylazetat. Die letztgenannte Probe wird in der Weise ausgeführt, daß man gleiche Volumina der auf Alkohol zu prüfenden Flüssigkeit und konzentrierte Schwefelsäure mit einer Spur festen Natriumazetats erhitzt. Macht sich bei dieser Prozedur der Geruch nach Essigsäureäthylester geltend, so war Alkohol zugegen⁵⁾.

Anwendungen der Esterifizierung in Gegenwart der reagierenden Säure allein.

Die Esterifizierung ohne Zusatz einer reaktionsfremden Säure wird von der analytischen Chemie ebenfalls benutzt, wobei es jedoch dahingestellt bleiben möge, ob und wie weit hierbei die Wasserstoffionen der zu esterifizierenden Säure als katalytisches Agens beteiligt sind.

Maßgebend für die Esterifikationsgeschwindigkeit ist die Kon-

¹⁾ Classen, Handb. d. anal. Chem., 6. Aufl., Stuttgart 1906, S. 249

²⁾ Classen, Handb. d. anal. Chem., 6. Aufl., Stuttgart 1906, S. 300

³⁾ Vgl. *Allg. Teil* des Kapitels: Konstitutive Einflüsse in der Katalyse.

⁴⁾ Der Fruchtgeruch wird besonders intensiv beim Verdünnen mit Äthylalkohol.

⁵⁾ Siehe unter anderem Abderhalden, Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden, Bd. 5, 1912, II. S. 705.

stitution der Komponenten¹⁾ und es lassen sich daher die Aetherifikationsdaten zur Bestimmung der Isomerie von Alkoholen und Säuren verwenden.

Ursprünglich verfuhr man dabei folgendermaßen: Der fragliche Alkohol (2 g) wurde mit einer äquivalenten Menge Essigsäure oder die zu untersuchende Säure (3—4 g) mit einer äquivalenten Menge Isobutylalkohol zusammengebracht, worauf man unter den betreffenden Bedingungen die Anfangsgeschwindigkeit²⁾ und die Grenze der Esterifikation feststellte und die gefundenen Werte mit denjenigen bekannter Alkohole und Säuren verglich³⁾. N. Menschutkin⁴⁾ selbst, dem die grundlegenden Arbeiten auf diesem Gebiete zu verdanken sind, hat jedoch auf die Ungenauigkeit der Methode hingewiesen und bestimmte statt dessen die Esterifikationsgeschwindigkeit aus der Reaktion von einem Molekül Säureanhydrid und einem Molekül Alkohol, wodurch die verlangsamende Wirkung des bei der gewöhnlichen Esterifizierung entstehenden Wassers eliminiert wird und der Ablauf der Reaktion unter 100° vonstatten geht.

Bei 25° haben Michael und Wolgast⁵⁾ die Esterifikation von Alkoholen mittels Trichloressigsäure ausgeführt und diese Methode besonders empfohlen. Sie maßen die Geschwindigkeit der Reaktion in der Weise, daß sie nach bestimmten Zeitintervallen die Abnahme des Säuretiters einer alkoholischen Lösung von bekanntem Säuregehalt ermittelten.

Da die Trichloressigsäure sehr hygroskopisch ist, destillierten die genannten Autoren die reine Trichloressigsäure im Vakuum in einen gewogenen Kolben über und lösten sie dann in dem betreffenden Alkohol. Das gewogene Gemisch wurde hierauf durch ein bis zum Boden des Kolbens reichendes U-Rohr in das Reaktionsgefäß übergeführt⁶⁾, welches in einem Rundkolben von 10—15 ccm bestand,

¹⁾ Classen, Handb. d. anal. Chem., 6. Aufl., Stuttgart 1906, S. 298.

²⁾ Als Anfangsgeschwindigkeit bezeichnete Menschutkin diejenige Alkoholmenge, welche in der ersten Stunde esterifiziert wurde, in Prozenten der angewandten Quantität ausgedrückt.

³⁾ N. Menschutkin, Ber. d. chem. Ges. 10 (1877) 1728, 1898, 11 (1878) 1507, 2117, 2148, 12 (1879) 2168, 13 (1880) 1812.

⁴⁾ N. Menschutkin, Journ. d. russ. physik. chem. Ges. 18 (1886) 855, 19 (1887) 623, 23 (1891) 263, 29 (1897) 451; Zeitschr. f. physik. Chem. 1 (1887) 611, Bull. de l'Acad. roy. Belg. [B] 21 (1891) 559; Ber. d. chem. Ges. 30 (1897) 2775; Menschutkin, Vorlesungen über organische Chemie, 4. Aufl. 1901, S. 240 ff.

⁵⁾ Michael u. Wolgast, Ber. d. chem. Ges. 42 (1909) 3157.

⁶⁾ Um die Feuchtigkeit auszuschließen.

in dessen Hals ein nach oben gebogenes Ansatzrohr eingeschmolzen war. Die Verschlüsse bildeten Gummischläuche mit Glasstab. Zur Berechnung der Anfangskonzentration wurde die Dichte des Alkohols bei der Versuchstemperatur (25°) bestimmt, woraus sich das Volumen, das eine gewogene Quantität bei dieser Temperatur einnimmt, ergab. Die Esterifikation verfolgten Michael und Wolgast dadurch, daß sie in Intervallen aus dem im Thermostaten bis zum Ansatzrohr eingesetzten Kölbchen eine bestimmte Menge Flüssigkeit herauspipettierten, dieselbe in einem verschließbaren Erlenmeyerkolben zur Wägung brachten und hierauf mit $\frac{1}{10}$ -normaler Ammoniaklösung titrierten, wobei 3–4 Tropfen einer alkoholischen Rosolsäurelösung als Indikator zur Verwendung kamen. Die Konstanten wurden, gemäß dem Vorschlage Goldschmidts¹⁾, nach der Gleichung für bimolekulare Reaktionen:

$$k = -\frac{1}{t} \frac{x}{A(a-x)}$$

berechnet.

Für die Esterifizierung des Äthylalkohols werden die Versuche von Michael und Wolgast durch folgende Tabelle illustriert:

1.0877 g $\text{CCl}_3\text{-COOH}$ 8.8439 g $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ = 11,26 ccm
 $d \frac{25,3^\circ}{4^\circ} = 0,7854$ $A = 0,5918$ $a = 18,40$ ccm.

t	a - x	k	%
19,4	12,41	0,00695	7,4
89,7	11,60	0,00661	18,4
70,0	10,42	0,00691	22,8
137	8,60	0,00689	35,8
	Mittel:	0,00685	

Es bedeutet: d die Dichte des zu esterifizierenden Alkohols. A die Anzahl Gramm-moleküle Trichloressigsäure, die auf einen Liter zugefügten Alkohol kommen. a die zur Neutralisation von 2 g (oder 2 ccm) bei Beginn des Versuchs erforderliche Anzahl Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ -normalem Ammoniak a - x die für dieselbe Menge erforderliche Quantität $\frac{1}{10}$ -normalem Ammoniak zur Zeit t (in Stunden) % die Anzahl Prozente Ester, die zur Zeit t vorhanden sind.

Die Werte der Konstanten bei verschiedenen Alkoholen ergibt die folgende Tabelle (siehe S. 210).

Aus den Zahlen ist ersichtlich, daß die ursprünglich von Menschutkin gegebte, aber seit 1897 von ihm selbst verlassene An-

¹⁾ Goldschmidt, Monatsh. f. Chem. 29 (1908) 805

Versuche mit Trichloressigsäure bei 25°.

Primäre Alkohole	k. 10 ⁶	Sekundäre Alkohole	k. 10 ⁶	Tertiäre Alkohole	k. 10 ⁶
Methylalkohol	8690				
Aethylalkohol	650				
Propylalkohol	725	Dimethylkarbinol	98		
Butylalkohol	1200	Methyläthylcarb.	90	Terit. Butylalkohol	118
Iso-butylalkohol	740	Methylisopropylcarb.	76	Terit. Amylalkohol	248
Heptylalkohol	1160				
Oktylalkohol	1860	Methylhexylcarb.	109		
Cetylalkohol	2500				

sicht¹⁾, daß die tertiären Alkohole kleinere Esterifikationsgeschwindigkeiten besitzen als die sekundären, nicht den Tatsachen entspricht, sondern daß lediglich die Entfernung der Seitenketten vom Hydroxyl und die Anzahl der vorhandenen Seitenketten die Reaktionsgeschwindigkeit beeinflusst. Im Gegensatz zu den primären und sekundären Alkoholen lassen sich dagegen die tertiären äußerst rasch mit Halogenwasserstoff unter Bildung von Alkylhaloiden esterifizieren²⁾, was Michael und Wolgast durch die Annahme erklären, daß sich die tertiären Alkohole unter dem katalytischen Einfluß von Mineralsäuren außerordentlich schnell in Alkylene und Wasser spalten, und daß hierauf die Alkylene den Halogenwasserstoff addieren.

Die Esterifikationsverfahren, welche für den Nachweis der Konstitution organischer Alkohole und Säuren jedenfalls noch einer großen Vervollkommenung fähig sind, besitzen gegenüber den Oxydationsmethoden den Vorzug, daß sie auch bei ungesättigten und zweiatomigen Alkoholen die Isomeriebestimmung zulassen; zudem sind die Aetherifikationsdaten geeignet, die Wasserstoffanlagerung bei der Reduktion ungesättigter Säuren zu kontrollieren³⁾. Die Anwendbarkeit der Methode ist nur dann ausgeschlossen, wenn sich der gebildete Ester bei der Versuchstemperatur zersetzt⁴⁾.

In besonderer Weise hat Beithelot⁵⁾ die Esterifikationsmethode zur Prüfung der Aether auf Reinheit in Anwendung gebracht. Liegt z. B. Essigäther vor, so wird demselben eine vorher

¹⁾ Siehe B. Menschutkin, Nekrolog für Nikolai Alexandrowitsch Menschutkin, Ber. d. chem. Ges. 40 (1907) 5095, 42 (1909) 4020.

²⁾ Michael, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 60 (1899) 286, 409; Michael u. Wolgast, Ber. d. chem. Ges. 42 (1909) 8174.

³⁾ Ber. d. chem. Ges. 14 (1881) 2682.

⁴⁾ Siehe über die Zersetzbarkeit des tertiären Amylazetats durch Wärme N. Menschutkin, Ber. d. chem. Ges. 15 (1882) 2512; Compt. rend. 95 (1882) 648

⁵⁾ Beithelot, Compt. rend. 56 (1863) 871.

bestimmte Menge völlig reiner Essigsäure zugesetzt. Ist nun der Essigäther alkoholhaltig, so wird die Essigsäure beim Erhitzen um so weitgehender esterifiziert, je mehr Alkohol zugegen ist, und der Titer der Säure vermindert sich daher entsprechend dem Gehalt des Essigäthers an Alkohol.

Hierher gehört auch die von Lidow¹⁾ angegebene qualitative Prüfung auf Oxyssäuren durch deren teilweise Esterifizierung mit festen Fettsäuren. Lidow empfiehlt 5 g einer Fettsäure²⁾, die keine Oxyssäure enthält, in einem verschlossenen Probierröhrchen mit 12—16% des zu untersuchenden Oeles oder Fettes im Paraffinbad auf 200—250° zu erhitzen, sowie eine Probe mit der Fettsäure allein nebenher auszuführen. Nach 2—4stündigem Erhitzen wird der Inhalt beider Röhrchen in Alkohol gelöst und beide Proben mit $\frac{1}{2}$ -normaler Kalilauge titriert. Die gefundene Aziditätsverminderung entspricht der Menge der esterifizierten Oxyssäure. Die Azidität des entsprechenden Fettes oder Oeles wird für sich bestimmt und bei der Bestimmung berücksichtigt. Die auftretenden Nebenreaktionen sind einer quantitativen Gestaltung der Methode im Wege.

Die Furfurolreaktionen.

Die dieser Gruppe zugehörigen Vorgänge, die, wie ihr Name es ausdrückt, als gemeinsames Kennzeichen die Beteiligung von Furfurol aufweisen, bestehen in überwiegender Zahl aus zwei Prozessen, einem einfachen oder komplizierten Spaltungsvorgange in Gegenwart von Säuren, in dessen Verlauf Furfurol selbst oder ein analog reagierendes Furfurolderivat gebildet wird und in einer Kondensation des gebildeten Furfurols mit irgendwelchen hierzu geeigneten Substanzen, unter denen die analytische Chemie wiederum solche ausgewählt hat, die mit dem Furfurol charakteristisch gefärbte Kondensationsprodukte liefern, und zwar hat die letztere in ausgiebigstem Maße die betreffenden Reaktionen zur Ermittlung der furfurolabspaltenden Körper benützt, wie sie auch diesen und dem freien Furfurol als Reagens ein großes Anwendungsbereich gesichert hat.

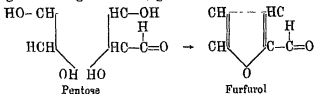
Zur Furfurolbildung sind die Kohlenhydrate und die einen Kohlenhydratkomplex enthaltenden Stoffe geeignet, aber in völlig verschiedenem Grade.

¹⁾ Lidow, Westnik shirow. weschtsch. 2, 48; zitiert nach Chem.-Ztg., Ref. 35 (1911) 332

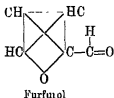
²⁾ Fettsäure aus Leinöl, chemisch reine Palmitinsäure oder technisch reine Stearinsäure.

I. Die Furfurolbildung aus Pentosen.

Diese Reaktion geht sehr leicht vorstatten, da hier der Prozeß ohne jede weitere Veränderung des Moleküls einfach durch Wasserabspaltung vor sich gehen kann, gemäß den Formeln:



bzw.



a) Die Ermittlung der Pentosen, Methylpentosen und Pentosane.

Die quantitativen Methoden der Pentosebestimmung stützen sich auf die im vorigen besprochene Reaktion¹⁾; doch muß hierbei in Rechnung gezogen werden, daß sich ein Teil des Zuckers in Huminstanzen verwandelt, und es muß daher immer unter den nämlichen Bedingungen gearbeitet werden, um aus einer bestimmten Pentosemenge in allen Fällen gleich viel Furfurol zu erhalten. Den verschiedenen Verfahren ist das gemeinsam, daß sie die Ueberführung der Pentose in Furfurol durch Destillation mit Salzsäure vollziehen. Die Menge des gebildeten Furfurols kann dann auf verschiedenem Wege ermittelt werden, so nach Mann, Kruger und Tollens²⁾ durch Fällung mittels Phenylhydrazin³⁾ und Wägen des Hydrazons oder

¹⁾ Speziell über Arabinosebestimmung siehe Neuberg, Ber. d. chem. Ges. 35 (1900) 2243, Neuberg u. Wohlgemuth, Zeitschr. f. physiol. Chem. 35 (1902) 31; vgl. auch ferner R. Tollens in seinem Beitrag „Die wichtigsten Methoden zur quantitativen Bestimmung der Zuckerarten“, in Abderhaldens Handb., spez. Teil, Bd. 2, 1900, S. 128 ff.

²⁾ Mann, Krieger u. Tollens, Zeitschr. f. angew. Chem. 9 (1896) 38.

³⁾ Ueber den Nachweis von Pentosen, insbesondere Arabinose, mittels Naphthylphenylhydrazin siehe Hilger u. Rothenfußer, Ber. d. chem. Ges. 35 (1902) 4444.

nach A. Günther, de Chalmot und Tollens¹⁾ sowie Stone²⁾ durch Titration mit Phenylhydrazin, wobei die eisteien Anilnazetat, welches, wie Schiff³⁾ gefunden hat, mit Furfurol eine intensive Rotfärbung gibt, und der letztgenannte Autor Fehlingsche Lösung als Indikator benutzen, oder auch, wie Grégoire und Carpiaux⁴⁾ vorgeschlagen haben, durch Verwendung eines Hydrazinüberschusses, den sie gasvolumetrisch bestimmen. Vor allein aber kann das Furfurol mit Phlorogluzin ausgefällt werden, wie insbesondere Tollens⁵⁾ gezeigt und hierauf seine allgemein mit dem besten Erfolg angewandte Methode gegründet hat⁶⁾. Die hierbei stattfindende Umsetzung vollzieht sich nach Jäger und Unger⁷⁾ gemäß der Gleichung:

¹⁾ A. Günther, de Chalmot u. Tollens, Ber. d. chem. Ges. 24 (1891) 8575.

²⁾ Stone, Ber. d. chem. Ges. 24 (1891) 3019.

³⁾ Schiff, Ann. d. Chem. 230 (1887) 380.

⁴⁾ Grégoire u. Carpiaux, Bull. Assoc. (1898) 143.

⁵⁾ Tollens, Krieger u. Rimbach, Zeitschr. f. angew. Chem. 15 (1902) 477; Krieger, Journ. f. Landwirtsch. 48 (1900) 355, 49 (1901) 7; B. Tollens, Landwirtschaftl. Versuchstat. 42 (1898) 381; Zeitsch. d. Vereins f. Rübenzuckerind. d. Deutschen Reiches 44, 460, 46, 480, Journ. f. Landwirtsch. 48 (1900) 357 und im folgenden; siehe auch Counolei, Chem.-Ztg. 18 (1894) 906; Welbeln. Zeitsch., Wiener Akad. Ber. 104 (1895) 333.

⁶⁾ Für die gefundenen Phlorogluzidmengen hat Krieger, Journ. f. Landwirtschaft 48 (1900) 379, B. Tollens, Zeitschr. f. physiol. Chem. 36, Beilage zu Heft II/III und den in vorigen Fußnote zitierten Beitrag in Abderhaldens Handbuch 8 133, 154—158 (Tabellen), siehe auch König, Untersuch. landwirtsch. u. gewerblich wichtiger Stoffe, Berlin 1911, 4. Aufl., S. 1180—1184, Tabellen auf Grund eingehender Versuche ausgearbeitet. Die nachfolgenden Stoffe können dann nach den hier angegebenen Formeln berechnet werden.

Wenn a weniger als 0,080 g beträgt, so ergibt sich

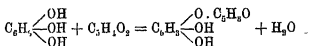
Furfurol	$= (a + 0,0052) \cdot 0,5170$
Pentose im allgemeinen . . .	$= (a + 0,0052) \cdot 1,0170$
Pentosan im allgemeinen . . .	$= (a + 0,0052) \cdot 0,8949$

Beträgt a mehr als 0,800 g, so ergibt sich

Furfurol	$= (a + 0,0052) \cdot 0,518$
Pentose im allgemeinen . . .	$= (a + 0,0052) \cdot 1,0026$
Pentosan im allgemeinen . . .	$= (a + 0,0052) \cdot 0,8824$

In dieser Formel bedeutet 0,0052 die Anzahl Gramm Phlorogluzid, die der Bestimmung entgehen, wenn nach der von Tollens und seinen Schülern, insbesondere Krieger, angegebenen Methode gearbeitet wird.^{*}

⁷⁾ Jäger u. Unger, Ber. d. chem. Ges. 35 (1902) 4440, 36 (1903) 1222.



Phlorogluzin Furfurol Furfurolphlorogluzid

Hierbei wird die Destillation mit Hilfe des von B. Tollens¹⁾ empfohlenen Destillationsapparates in folgender Weise ausgeführt. Man bringt die Pentose oder Substanzen, welche dieselben enthalten²⁾, in die 300 ccm fassende Kochflasche, fügt 100 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,06 (12 % HCl) hinzu, erhitzt im Metallbad³⁾ zum energischen Kochen und destilliert, bis 30 ccm übergegangen sind. Das Destillat wird in ein geeichtes 400-ccm-Becherglas verbracht. Danach ersetzt man die übergegangenen 30 ccm durch Öffnen des Hahns der mit der angegebenen Salzsäure beschickten, an der Kochflasche angebrachten Hahnpipette und wiederholt die nämliche Operation so lange, bis alle Substanz in Furfurol umgewandelt und dieses überdestilliert ist, was im allgemeinen nach 9—12 Destillationen, die je 10—11 Minuten in Anspruch nehmen, erreicht ist. Das Ausbleiben der Rotfärbung von Anilinazetat⁴⁾ zeigt das Ende der Prozedur an. Man versetzt dann die vereinigten Destillate mit so viel (in der schon für die Destillation verwendeten Salzsäure) gelöstem Phlorogluzin, purissim. Merck., als der vermutete Pentosegehalt des verarbeiteten Materials beträgt⁵⁾, und füllt mit der gleichen Salzsäure auf 400 ccm auf. Hierbei verfärbt sich die Flüssigkeit rotgelb, dann grünlich, und unter Trübung der Lösung findet die allmähliche Ausscheidung des Furfurolphlorogluzids statt. Der Niederschlag wird nach 15—18 Stunden (nach Prüfung der überstehenden Flüssigkeit auf Furfurolfreiheit) in derselben Weise wie vorhin filtriert, gewaschen, gegläht und gewogen⁶⁾ und mit Hilfe der Kröberschen Tabellen und nach der auf voriger Seite (Fußnote 6) angegebenen Weise die Berechnung ausgeführt, die aber, um dies nochmals zu betonen, nur bei genauer Einhaltung dieser

¹⁾ B. Tollens, Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden, spez. Teil, Bd. 2, 1910, S. 181, siehe ferner König, Die Untersuch. d. landwirtsch. u. gewerblich wichtigen Stoffe, 4. Aufl. 1911, S. 287, und Rudzinski, Zeitschr. f. physiol. Chem. 40 (1903/04) 882

²⁾ Je nach dem Pentosereichtum 2—5 g.

³⁾ Roselegierung

⁴⁾ Dargestellt durch tropfenweisen Zusatz von Essigsäure zu einer häftigen Mischung von Anilin und Wasser, bis die Flüssigkeit eben klar geworden ist.

⁵⁾ Nach König, loc. cit. 1911, S. 287, wird die doppelte Menge des zu erwartenden Furfurols zugesetzt

⁶⁾ Siehe die Details in Tollens (Fußnote 1, diese Seite) zitiertem Beitrag S. 182 und König, loc. cit. S. 288.

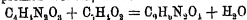
Vorschrift Gültigkeit beanspruchen kann. Bei der geringfügigen Modifikation, welche Grund¹⁾ in Vorschlag gebracht hat²⁾, muß ein anderer Berechnungsmodus angewandt werden. Nach diesem Forscher ergibt sich die Menge Arabinose aus dem Produkt der gefundenen Phlorogluzidmenge und dem Wert 1,148 vermehrt um 0,0025:

$$\text{Arabinose} = \text{Phlorogluzid} \cdot 1,148 + 0,0025.$$

Entsprechend ist der Xylosegehalt = Phlorogluzid $\cdot 1,045 + 0,00305$

Bei der Phlorogluzidfüllung soll sich nach Seillerie³⁾ ein Zusatz von Essigsäure bewähren

Statt der Fällung des Furfurals mit Phlorogluzin ist von Jügel und Unger⁴⁾, wie auch von Fromherz⁵⁾ die Fällung mittels Barbitursäure empfohlen worden, da der nach der Gleichung:



Barbitursäure Furfural

entstehende gelbe Niederschlag, dessen Gewicht unter Zugrundelegung obiger Gleichung und unter Berücksichtigung des Umstands, daß 4,9 mg in 400 ccm Destillat gelöst bleiben, auf Furfural berechnet wird, den Vorzug relativ großer Reinheit besitzen soll.

Ferner sei die von Hotter⁶⁾ vorgeschlagene Pyrogallolfällung des Furfurals erwähnt.

Des weiteren hat Jolles⁷⁾ ein Verfahren der Pentosebestimmung ausgearbeitet, bei welchem die Vermeidung der Huminbildung gelingen soll. Danach werden 0,2—1 g Pentose resp. 100 ccm Harn in einem Rundkolben von etwa 1½ Liter mit 200 ccm bzw. 150 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,06 versetzt und das gebildete Furfural mit Wasserdämpfen in der bekannten Weise übergetrieben⁸⁾. Man wiederholt den Prozeß so oft unter Zusatz von je 50 ccm frischer Salzsäure, bis 1 ccm des in geeichten Meßkolben aufgefangenen Destillates mit 4 ccm des Bialschen Reagens beim Kochen keine

¹⁾ Grund, Zeitschr. f. physiol. Chem. 35 (1902) 111.

²⁾ Ei verwendet 500 ccm der betreffenden Salzsäure anstatt 300 ccm, destilliert aufs Mal 50 ccm ab, ergänzt dieselben durch Nachfließenlassen von je 50 ccm und wiederholt dies ca. 4mal

³⁾ Seillerie, Compt. rend. Soc. biol. 59 (1907) 743

⁴⁾ Jügel u. Unger, Ber. d. chem. Ges. 35 (1902) 4440, 36 (1903) 1222

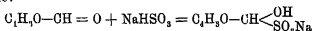
⁵⁾ Fromherz, Zeitschr. f. physiol. Chem. 50 (1906/07) 241

⁶⁾ Hotter, Chem.-Ztg. 17 (1893) 1748

⁷⁾ Jolles, Sitzungsber. d. Akad. d. Wiss. zu Wien, Kl. IIb 114 (1905) 1191; Zeitschr. f. anal. Chem. 45 (1906) 196, 46 (1907) 764, Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 86.

⁸⁾ Als Wassererhitzungsgefäß dient ein Rundkolben von gleicher Größe wie das Reaktionsgefäß. Es werden etwa 900 ccm Wasser darin erhitzt.

Reaktion mehr gibt. 100 ccm des auf 1 Liter oder bei größeren Flüssigkeitsmengen auf 2, 2½ oder 3 Liter aufgefüllten Destillates¹⁾ werden unter Kühlung in einem Becherglas mit 20%iger Natronlauge und Methylorange als Indikator neutralisiert, ungefähr 2 Tropfen Natronlauge im Ueberschuß zugesetzt und mit ½-normaler Salzsäure bis zur bleibenden Rotfärbung titriert²⁾. Nun verdünnt man mit ca. 200 ccm Wasser, gibt 20 ccm Bisulfitlösung hinzu und titriert nach 2stündiger Einwirkung das überschüssige Bisulfit mit ½-normaler Jodlösung zurück. Der Titer der Bisulfitlösung muß bei jeder Bestimmung mit derselben Jodlösung ermittelt werden, mit der die Rücktitration vorgenommen wird³⁾. Je 1 ccm der normalen Bisulfitlösung entspricht 75,05 mg Pentose (½ Molekulargewicht), wobei selbstverständlich nicht vergessen werden darf, daß die Titration in einem aliquoten Teil des Destillates ausgeführt worden ist⁴⁾. Die Reaktion, durch welche Bisulfit vom Furfurol verbraucht wird — weshalb um so weniger Jodlösung zur Rücktitration verwendet werden muß, je mehr Furfurol entstanden war —, ist die bekannte Bisulfitreaktion der Aldehyde:



Die angegebene Destillationsmethode muß genau eingehalten werden, da bei derselben nur wenig Salzsäure übergeht. Denn nur in ganz schwach saurer oder neutraler Lösung gelingt die Titration⁵⁾. Auch in Gegenwart einer großen Menge Salze ist die Titration fehlerhaft.

¹⁾ Das Einfüllen in das Meßgefäß geschieht bei 15°

²⁾ Sobald Rotfärbung eintritt, muß man die Flüssigkeit einige Minuten sich selbst überlassen, wobei die Farbe wieder in Gelb umschlägt; man fugt nun von neuem 2 Tropfen ½-normaler Salzsäure zu und läßt wiederum stehen. Dies wird so oft wiederholt, bis kein Umschlag in Gelb mehr stattfindet.

³⁾ Titration und Titerstellung wird in Stöpselflaschen ausgeführt. Um der Veränderlichkeit der Bisulfitlösung Rechnung zu tragen, wird dieselbe 2 Stunden stehen gelassen. Auch kommt sie in verdünntem Zustande zur Anwendung. Die Büretten sind in ½ cc geteilt und die Ablesung geschieht mit Schwimmer und Lupe.

⁴⁾ 20 ccm Bisulfit entsprechen 22,91 ccm ½-normaler Jodlösung. Nachdem 100 ccm des Destillates während 2 Stunden mit 20 ccm der Bisulfitlösung in Berührung gestanden, wurden zur Rücktitration derselben 15,18 ccm ½-normaler Jodlösung gebraucht. Die Destillate entsprechen also 7,78 ccm ½-normaler Jodlösung = 0,8865 ccm normale Jodlösung; 2500 ccm entsprechen somit 9,6625 ccm normale Jodlösung. Pentose = 9,6625 · 75,05 = 725,2 mg = 0,7252 g Pentose. Der gefundene Wert liegt 0,2% niedriger als die tatsächlich zur Anwendung gekommene Pentosemenge.

⁵⁾ Nicht mehr als ein Ueberschuß von 8 Tropfen ½-normaler Salzsäure

Unter denselben Bedingungen liefern die Methylpentosen Methylfurfurol Jolles¹⁾ hat auf dieses Verhalten eine seiner Pentosebestimmung analoge Bestimmung der Methylpentosen gegründet. Ebenso ist von Tollens gemeinsam mit Ellett und W. Mayer²⁾ das Phlorogluzidverfahren auf die Ermittlung der Methylpentosen übertragen und für Rhamnose, Rhodeose, Fukose und die Methylpentosane Tabellen und Formeln für die Berechnung ausgearbeitet worden. Pentosen und Methylpentosen kommen häufig nebeneinander vor; doch läßt sich der Anteil beider am Phlorogluzidniederschlag mit Hilfe der ungleichen Alkohollöslichkeit der betreffenden Phlorogluzide³⁾ ermitteln. Die getrennte Bestimmung der beiden Pentosen verspricht für die Weinuntersuchung praktische Bedeutung zu erlangen, da v. Fellenberg⁴⁾ gefunden hat, daß sich Tresterweine von Naturweinen durch ein anderes Verhältnis von Pentosen und Methylpentosen unterscheiden. Auch ist von diesem Forscher darauf hingewiesen worden, daß Trockenbeerweine des Handels sehr arm an beiden Zuckern sind. Traubensaft enthält ebenfalls Pentosen wie Methylpentosen in freier und gebundener Form (Pentosane), aber die Methylpentose herrscht stark vor, während sich die Tresterbestandteile usw. umgekehrt verhalten.

Das bei der Säurebehandlung gebildete Furfurol vermag eine Reihe charakteristischer Farbenreaktionen zu geben, welche die Gegenwart von Pentosen oder Stoffen, welche zur Abspaltung von Pentosen in Gegenwart von Säuren befähigt sind, in einem Untersuchungsmaterial verraten. Sie beruhen darauf, daß sich das abgespaltene Furfurol (eventuell auch durch die Säurewirkung entstandene Huminstoffe) mit zugesetzten Phenolen zu gefärbten Verbindungen kombiniert⁵⁾. Es handelt sich hierbei namentlich um die Farbstoffe, welche mit Phlorogluzin, Orzin und Naphtoresorzin beim Erhitzen

¹⁾ Jolles, Ann. Chem. 351 (1906) 38

²⁾ Ellett u. Tollens, Ber. d. chem. Ges. 38 (1905) 492, Zetschn. d. Vereins d. deutschen Zuckerind. (1905), technischer Teil S. 19. Willy Mayer u. Tollens, Ebenda (1907), technischer Teil S. 620; Journ. f. Landwirtschaft. (1907) 261, 269; Ber. d. chem. Ges. 40 (1907) 2441

³⁾ Das Methylfurfurol-Phlorogluzid löst sich in heißem Alkohol von 95° Tl. auf, während das Furfurolphlorogluzid ungelöst bleiben soll.

⁴⁾ v. Fellenberg, Mitteil. a. d. Geb. d. Lebensmitteluntersuch. u. Hyg. 3 (1912) 213.

⁵⁾ Vgl. Tollens, Biederm. Zentralbl. f. Agrikulturchem. (1885) 357; Chem.-Ztg. 11 (1887) 77; Mäthel u. Tollens, Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 903.

der pentosehaltigen Lösungen mit konzentrierter Salzsäure erzeugt werden. Wird die Reaktion mit Phlorogluzin ausgeführt, so tritt, wie zuerst Ihl¹⁾ beobachtete, eine intensive violettrote Färbung bei Gegenwart der Pentose auf und der hierbei gebildete Farbstoff ist, wie Tollens, gemeinsam mit Wheeler und Allen²⁾, sowie Pinoff³⁾ festgestellt hat, durch eine sehr prägnante schwarze Absorptionsbande in Gelb (zwischen D und E) charakterisiert. Die Reaktion wird nach Tollens⁴⁾ in der Weise ausgeführt, daß man die zu untersuchende Lösung mit einer „hanf- bis erbsengroßen Menge“ Phlorogluzin und einem dem Flüssigkeitsvolumen gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure versetzt und sehr langsam bis zum beginnenden Kochen erwärmt, wobei sich allmählich die angegebene Färbung entwickelt. Durch Anwendung von Alkohol an Stelle des Wassers und Zusatz von etwas Aether läßt sich nach Pinoff (loc. cit.) die beim Stehen sich geltend machende Trübung und Huminabscheidung vermeiden, mit deren Eintritt eine spektroskopische Verfolgung der Lösung unmöglich wird. Man kann auch die spektroskopische Beobachtung an dem nach der Vorschrift von Salkowski⁵⁾ gewonnenen amyalkoholischen Extrakt oder an der nach der „Absatzmethode“ von Tollens⁶⁾ erhaltenen alkoholischen Lösung des Farbstoffs ausführen. Die nämliche Absatzmethode führt auch zum Ziel bei der spektroskopischen Untersuchung der von Allen und Tollens⁷⁾ ausgearbeiteten Orzinprobe⁸⁾, bei welcher die Lösung des Untersuchungsmaterials mit dem nämlichen Volumen Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 und einem Stückchen Orzin erhitzt wird. Es tritt dann nach einiger Zeit eine violettblaue Färbung auf und fast gleichzeitig macht sich eine bläuliche Trübung und das Auftreten blauer Flocken bemerklich. Das nach den Angaben von Tollens gewonnene Farbstoffextrakt zeigt eine

¹⁾ Ihl, Ber d. oster. Ges. u. Föld chem. Ind. (1884) 106; Chem.-Ztg. 9 (1885) 231.

²⁾ Wheeler u. Tollens, Ann. d. Chem. 254 (1889) 304, Allen u. Tollens, Ebenda 260 (1890) 289.

³⁾ Pinoff, Ber. d. chem. Ges. 38 (1905) 766.

⁴⁾ Siehe z. B. Tollens Beitrag: „Die wichtigsten Methoden zum qualitativen Nachweise der Zuckerarten“, in Abderhaldens Handb., spez. Teil, Bd. 2, 1910, S. 96.

⁵⁾ Salkowski, Chem.-Ztg., Rep. 18 (1894) 237, Zeitschr. f. physiol. Chem. 27 (1899) 508.

⁶⁾ Siehe darüber Tollens, Ber. d. chem. Ges. 29 (1896) 1202.

⁷⁾ Allen u. Tollens, Ann. d. Chem. 260 (1890) 305.

⁸⁾ Siehe über die Orzinreaktion auch Reinitzer, Zeitschr. f. physiol. Chem. 14, 453.

nahezu mit der Natriumlinie zusammenfallende, stark ausgeprägte dunkle Bande¹⁾).

Zum qualitativen Nachweis der Pentose im Harn bedient man sich der Phlorogluzinreaktion²⁾ von Tollens. Sulkowski³⁾ empfiehlt unter Erwärmen so viel Phlorogluzin, — welch letzteres auch Rosenthaler⁴⁾ neben seinem Pentosenachweis mit Resorzin benutzt —, zu 5—6 ccm rauchender Salzsäure zu geben, daß noch eine geringe Menge ungelöst bleibt. Dann teilt man die Lösung in zwei ungefähr gleiche Portionen und setzt zu der einen $\frac{1}{2}$ ccm normalen, zu der anderen $\frac{1}{2}$ ccm des zu untersuchenden Harns und erhitzt beide Proben im kochenden Wasserbad⁵⁾. Im Gegensatz zum normalen Harn zeigt der pentosehaltige in einigen Minuten einen roten oberen Saum und die Rotfärbung breitet sich allmählich nach unten aus. Der Farbstoff läßt sich mit Amylalkohol extrahieren und ist charakterisiert durch einen Absorptionsstreifen zwischen D und E. Nach Sachs⁶⁾ sollen die Resultate bei dieser Methode nicht befriedigend sein, da auch pentosefreie Lösungen ganz ähnliche Nuancen geben können. Jedenfalls darf der Kontrollharn keine Verfärbung zeigen. Ist dies der Fall, so kann man sich der Orzinprobe von Reichel⁷⁾ bedienen. Danach wird der Harn 20—30 Sekunden mit dem gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure und einigen Körnchen Orzin gekocht. Falls der Harn Pentosen enthält, nimmt er eine dunkelgrüne Färbung an, welche durch die Bildung von Furfurol verursacht wird, und setzt allmählich einen dunkelgrünen Niederschlag ab. Auch dieser Farbstoff läßt sich durch Amylalkohol extrahieren und zeigt bei der spektroskopischen Untersuchung einen Absorptionsstreifen zwischen C und D. Die Orzinprobe liefert nach Sachs⁶⁾ gute Resultate, insbesondere in der von Neumann⁸⁾ angegebenen Modifikation.

¹⁾ Ueber die Naphtoresorzinreaktion, die auch die Pentosen geben, siehe bei Glukuronsäure.

²⁾ Allen u. Tollens, Ann. Chem. 260 (1890) 305.

³⁾ Sulkowski u. Jastrowitz, Zentralbl. f. d. med. Wiss. 30 (1892); Sulkowski, Ebenda 32 (1894); Derselbe, Berl. klin. Wochenschr. 32 (1895) 864, siehe ferner die zusammenfassende Darstellung über Pentoseurie von Bendix, Stuttgart 1903

⁴⁾ Rosenthaler, Zeitschr. f. anal. Chem. 48 (1909) 165

⁵⁾ Es empfiehlt sich, zuvor beide Harne durch Tierkohle zu entfärben.

⁶⁾ Sachs, Biochem. Zeitschr. 1 (1906) 383, 2 (1906) 245.

⁷⁾ Siehe F. Blumenthal, Zeitschr. f. klin. Medizin 37 (1899) 415, u. Bial, Ebenda 39 (1900) 473

⁸⁾ F. Sachs, loc. cit. vorletzte Fußnote.

⁹⁾ Bei der Modifikation von Neumann, Berl. klin. Wochenschr. 41

In anderer Weise hat Bial¹⁾ das Orzin zum Nachweis der Pentosen im Harn in Anwendung gebracht. Sein Reagens besteht aus 500 ccm 30 %iger Salzsäure (spez. Gew. 1,15), 1 g Orzin und 25 Tropfen des officinellen *Liquor ferri sesquichlorati*. 4—5 ccm des Bialschen Reagens werden im Reagenzglas zum Sieden erhitzt und mit 1 ccm Harn versetzt. Sind Pentosen zugegen, so entsteht eine grüne Färbung. Eine Störung von seiten der Glukuronsäure, welche die Reaktion ebenfalls zu geben vermag, ist nicht zu befürchten, da dieselbe nur in gepaarter Form im Harn vorhanden ist, und da besonders nach der Methode von Bial eine Spaltung der gepaarten Glukuronsäuren nicht bewirkt wird²⁾ 0,2% bildet die Empfindlichkeitsgrenze; aber schon oberhalb derselben tritt die Reaktion nach Sachs nur zögernd ein. Tollens und Lefèvre³⁾ sind bei der Nachprüfung der Methode zum nämlichen günstigen Resultat gelangt. Jolles⁴⁾ hat den genannten Methoden noch eine neue hinzugefügt, die er auch für die quantitative Pentosebestimmung in der Praxis für hinreichend genau ansieht. Er versetzt das durch Kombination mit Phenylhydrazin erhaltene Osazon der fraglichen Verbindung in einem Reagenzglas mit 4 ccm des Vanillin-Salzsäure-Reagens⁵⁾ und schüttelt um. Handelt es sich um Pentosazon, so entsteht schon in der Kälte eine schöne Rotfärbung. Um nach der Jollesschen Methode zuverlässige Resultate

(1904) 1078, wird die Reaktion durch möglichsie Eliminierung des Wassers verschärft. Durch die Ausschaltung des Wassers sowie durch die Gegenwart eines Lösungsmittels für den gebildeten Farbstoff wird eine Differenzierung der Farbe bei Anwesenheit verschiedener Zuckerarten bewirkt. Neumanns Vorschrift ist die folgende: Man versetzt 10 Tropfen der zu untersuchenden Flüssigkeit mit 5 ccm 99%igem Eisessig und wenigen Tropfen einer 5%igen alkoholischen Orzinlösung, schüttelt um und erhitzt zum Kochen. Nun fugt man tropfenweise unter Umschütteln konzentrierte Schwefelsäure bis zur bleibenden Färbung hinzu. Diese Färbung ist bei Arabinose violettrot, bei Xylose violett, bei Glukose braunrot und bei Glykuronsäure grün bis grünblau.

¹⁾ Bial, *Deutsche med. Wochenschr.* 28 (1902) 258, 29 (1903) 477; *Biochem. Zeitschr.* 3 (1907) 828.

²⁾ Nach Tollens (siehe seinen S. 214, Fußnote 1 zitierten Beitrag in Abderhaldens *Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden*, spez. Teil, Bd. 2, 1910, S. 98) würde die zeitliche Differenz, die für den Eintritt der Reaktion bei Xylose > Arabinose > Glukuronsäure besteht, die Tatsache erklären, daß die Glukuronsäure in der allmählich kälter werdenden Lösung nicht mehr zur Reaktion gelangt.

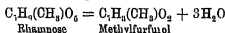
³⁾ Tollens u. Lefèvre, *Ber. d. chem. Ges.* 40 (1907) 4520.

⁴⁾ Jolles, *Biochem. Zeitschr.* 2 (1907) 243; *Zentralbl. f. innere Medizin* (1905) Nr. 48.

⁵⁾ 1 g Vanillin in 100 ccm 10 %iger Salzsäure.

zu erhalten, muß der von Jolles¹⁾ angegebene Ausführungsmodus eingehalten werden²⁾. Doch ist F. Sachs³⁾ der Ansicht, daß auch in diesem Fall die Möglichkeit einer Verwechslung von Pentosen mit gepaarter Glukuronsäure vorliegt

Für den Nachweis der Methylpentosen, die nach einer der Pentosezerlegung völlig analogen Reaktion Wasser abspalten:



bestehen ebenfalls analoge Nachweismethoden. Die Reaktion mit Anilinazetat ist hier allerdings, namentlich in Gegenwart von Pentosen, nicht geeignet, da sie als weniger prägnant durch eine gleichzeitig positive Pentosereaktion völlig verdeckt wird. Dagegen hat Maquenne⁴⁾ die Grünfärbung mit Alkohol und Schwefelsäure als Erkennungszeichen der Methylpentosen empfohlen und Tollens und Widtsoe⁵⁾ haben zu demselben Zweck die gelbe Farbenreaktion in Vorschlag gebracht, die man erhält, wenn man einige Kubikzentimeter des Salzsäuredestillates mit dem nämlichen Volumen konzentrierter Salzsäure gelinde erwärmt, eine Reaktion, die nach Tollens und Oshima⁶⁾ durch einen Phlorogluzinzusatz noch empfindlicher gestaltet werden kann⁷⁾.

Von Bedeutung ist der Pentosenachweis im Harn⁸⁾ zur Differentialdiagnose zwischen Pentosurie und Diabetes mellitus, da die Pentosuriker leicht durch eine Diabetesdiät geschädigt werden. Eine nicht minder große Bedeutung kommt den erwähnten Verfahren zur Ermittlung der Pentosen und Methylpentosen zu, bei der für die

¹⁾ Jolles, Biochem. Zeitschr. 2 (1907) 243

²⁾ Jolles unterwirft 100 cem Harn in den großen Zügen dem nämlichen Verfahren, das zu Beginn dieses Abschnittes näher ausgeführt worden ist.

³⁾ F. Sachs, Biochem. Zeitschr. 2 (1906) 245.

⁴⁾ Maquenne, Compt. rend. 109 (1889) 578

⁵⁾ Tollens u. Widtsoe, Ber. d. chem. Ges. 33 (1900) 146

⁶⁾ Tollens u. Oshima, Ber. d. chem. Ges. 34 (1901) 1425.

⁷⁾ Bei der letzterwähnten Nachweismethode werden zu 5 cem des Salzsäuredestillates 5 cem konzentrierte Salzsäure gesetzt, eine geringe Menge einer Lösung von Phloroglazin in Salzsäure vom spez. Gew. 1,06 hinzugefügt und das Reaktionsgemisch nach 5 Minuten filtriert. Ist Methylfurfurol zugegen, so erscheint das Filtrat gelb bis rotgelb (bei Furfurol grünschwarz) und läßt bei der spektroskopischen Untersuchung eine dunkle Bande zwischen Grün und Blau erkennen.

⁸⁾ Jolles, Zentrabl. f. innere Medizin (1905) Nr. 43, hat unter ca. 3000 normalen und pathologischen Harnproben in 4 Fällen das Vorliegen von Pentosurie festgestellt

Analyse von Futtermitteln¹⁾ in Betracht fallenden Bestimmung der Pentosane und Methylpentosane, jener Pentoseanhydride²⁾, die im nämlichen Verhältnis zu den Pentosen stehen wie die Polysaccharide zu den Hexosen und die sich sehr häufig mit jenen vergesellschaftet finden. Da beide Körpergruppen unter analogen Bedingungen der katalytischen Säurehydrolyse verfallen, so ist die Stärkebestimmung in Cerealien mit einem entsprechenden Fehler behaftet, der sich jedoch nach dem Pentosanverfahren von Lintner³⁾ dadurch ausschalten läßt, daß die Pentosane nach Tollens' Phlorogluzinmethode bestimmt und ihr Wert von dem Stärkewert in Abzug gebracht wird⁴⁾. Da die Verfahren zur Pentosanbestimmung, wie schon früher erwähnt, die nämlichen sind, die für die Bestimmung der Pentosen in Anwendung kommen, so braucht dem schon Gesagten nichts mehr hinzugefügt zu werden.

Endlich kommt auch die Ermittlung von Pentosen und Methylpentosen in Betracht für die Aufklärung konstitutiver Fragen. So haben Oddo und Cesaris⁵⁾ mit Hilfe des Methylpentosenachweises⁶⁾ von Rosenthaler eine Methylpentose (Rhamnose?) unter den Produkten der Säurespaltung⁷⁾ des Solanins ermittelt

b) Die Ermittlung der Glukuronsäure.

Wie schon im vorigen erwähnt wurde, kommt neben der Unterscheidung von Pentose und Glukose für den biochemischen Analytiker auch die Abgrenzung gegenüber der Glukuronsäure in Be-

¹⁾ Siehe auch über die mögliche Anwendung in der Wernanalyse im vorigen

²⁾ Für den Praktiker fallen unter den Begriff der Pentosane alle Körper, die bei der Salzsäuredestillation eines Futtermittels Furfural zu geben vermögen (vgl. König, loc. cit. S. 286)

³⁾ Lintner, Zeitschr. f. angew. Chem. 11 (1898) 724.

⁴⁾ Die Ausführung der Bestimmung erfolgt nach einer der Lintnerschen Vorschriften, z. B. in der Weise, daß 3 g des betreffenden Futtermittels oder eines ähnlichen Objekts, wie oben angegeben, 3 Stunden im Dampftopf bei $3\frac{1}{2}$ Atm. einkocht werden. Vom Filtrat werden 200 ccm mit 15 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,125 3 Stunden im siedenden Wasserbad invertiert, neutralisiert, aufgefüllt, filtriert und in 25 ccm des Filtrates der Zucker nach Allihn bestimmt. Durch Multiplikation mit 0,9 wird die Gesamtstärkemenge erhalten und hiervon die im Filtrat der Stärkeaufschließung erhaltene Pentosanmenge in Abzug gebracht. Der Aufschluß kann auch, gemäß den früheren Ausführungen, in anderer Weise eingeleitet werden.

⁵⁾ Oddo und Cesaris, Gaz. chim. ital. 41 (1911) I, 490.

⁶⁾ Ann. Chem. 260, 305; Zeitschr. f. anal. Chem. 48 (1909) 165.

⁷⁾ 2%ige Salzsäure oder 3%ige Schwefelsäure.

tracht, welche sich qualitativ und quantitativ fast in allen Punkten wie Pentose verhält.

Für die quantitative Bestimmung führen Tollens und Lefèvre¹⁾ die Salzsäuredestillation und die nachherige Fällung und Wägung des Furfurolphlorogluzids genau in derselben Weise aus, wie bei den Pentosen. Da das Glukuronsäurelaktone $\frac{1}{3}$ seines Gewichts an Furfurol-Phlorogluzid unter den früher angegebenen Bedingungen liefert, so ergibt die Phlorogluzidmenge mit 3 multipliziert die Anzahl Milligramm Glukuron, die im Ausgangsmaterial vorhanden waren. Neuberg²⁾ hat eine auf demselben Prinzip basierende Methode zur Bestimmung der Glukuronsäure ausgearbeitet, bei der die Fällung des Furfurols durch p-Bromphenylhydrazin erfolgt. Gegenüber den Pentosen besitzt jedoch die Glukuronsäure ein Unterscheidungsmerkmal, das eine weitere Möglichkeit zu ihrer Bestimmung an die Hand gibt. Es ist die Carboxylgruppe, aus der sich bei der Destillation Kohlensäure abgespalten, die gewogen werden kann. Tollens und Lefèvre (loc. cit.) haben denn auch ein quantitatives Verfahren, das sich auf diesen Umstand stützt, in Anwendung gebracht. Sie kochen das Untersuchungsmaterial mit 100 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,06 in der Kochflasche von Tollens Furfuroldestillationsapparat am Rückflußkühler. Die gebildete Kohlensäure wird nach dem Passieren mit Wasser beschickter Röhren und eines U-förmigen Chlorkalziumrohrs in einem gewogenen Kaliapparat absorbiert und nach 3 $\frac{1}{2}$ Stunden gereinigte Luft durch den Apparat gesaugt und gewogen. Diese Methode ist auch zur Bestimmung von Pentosen und Glukuronsäure nebeneinander geeignet: Die ersteren werden zunächst mit Hilfe des Phlorogluzidfällungsverfahrens ermittelt; dann wird die Kohlensäureabspaltung in der beschriebenen Weise durchgeführt. Die gefundene Kohlensäure mit 4 multipliziert, ergibt die vorhandene Glukuronmenge, woraus man durch Division mit 3 das entsprechende Furfurolphlorogluzid erhält. Die Differenz der zuerst gefundenen Furfurolphlorogluzidquantität und der aus dem Glukuron berechneten Menge entspricht dem Pentosephlorogluzid und wird auf Grund der Kröberschen Tabellen auf Pentose umgerechnet. Die Anwendung der Methode ist

¹⁾ Lefèvre u. Tollens, Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerind (1907) 1097; Ber. d. chem. Ges. 40 (1907) 4513; Günther, de Chalmot u. Tollens, Ber. d. chem. Ges. 25 (1892) 2569; Man u. Tollens, Ann. d. Chem 290 (1896) 157; Tollens, Zeitschr. f. physiol. Chem 44 (1905) 388

²⁾ Neuberg, Ber. d. chem. Ges. 32 (1899) 2395; P. Mayer u. Neuberg Zeitschr. f. physiol. Chem. 29 (1900) 261.

selbstverständlich beschränkt auf solche Materialien, bei denen eine Kohlensäureabspaltung bei der Destillation mit Salzsäure nicht zu befürchten ist

Der qualitative Nachweis der Glukuronsäure schließt sich ebenfalls aufs engste an die bei dem Pentosenachweis erwähnten Verfahren an. Immerhin besteht, wie dies schon bei der Besprechung der Reaktion von Bial ausgeführt wurde, die Möglichkeit, Verwechslungen von Pentosen mit Glukuronsäure zu umgehen, und, wie Tollens¹⁾ gezeigt hat, gelingt es auch, Glukuronsäure in Gegenwart von Pentosen aufzufinden. Die Unterscheidung beruht darauf, daß die dunklen Substanzen, welche beim Erhitzen mit Naphtoresorzin und Salzsäure aus den Pentosen wie aus der Glukuronsäure entstehen, nicht dasselbe Verhalten gegenüber Aether zeigen. Die aus Pentose gebildeten Produkte lösen sich darin nicht, während die aus der Glukuronsäure stammenden leicht von Aether aufgenommen werden, dem sie eine violettblaue Färbung mitteilen, wenn das Ausgangsmaterial reine Glukuronsäure war, und eine violette, rote oder rotbraune, wenn dieselbe mit Pentosen, Glukose oder Harnbestandteilen vermengt ist. Die ätherische Farbstofflösung zeigt in allen Fällen eine Absorptionsbande in Gelb. Tollens empfiehlt eine geringe Menge der auf Glukuronsäure zu prüfenden Substanz (nicht mehr als ein Stückchen von Hirsekorngroße) in einem ca. 16 mm weiten Reagenzglas mit 5—6 ccm Wasser zu übergießen und danach 1 ccm einer 1%igen alkoholischen Naphtoresorzinlösung und so viel Salzsäure vom spez. Gew. 1,19, als die Gesamtflüssigkeit beträgt, hinzuzufügen. Hierauf wird vorsichtig erwärmt und nach eingetretenem Kochen während 1 Minute auf kleiner Flamme erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird danach 4 Minuten sich selbst überlassen und nach dieser Zeit unter dem Wasserstrahl gekühlt. Dann fügt man das nämliche Volumen Aether hinzu, schüttelt gründlich aus und fügt schließlich zur Beschleunigung der Trennung eventuell etwas Alkohol hinzu. Die blau oder violett gefärbte Lösung zeigt im Spektroskop die typische, an der Natriumlinie liegende Bande. Für die Ausführung der Probe im Harn werden von Tollens²⁾ 5—6 ccm Harn mit $\frac{1}{2}$ —1 ccm der Naphtoresorzinlösung und der dem Flüssigkeitsvolumen gleichen Salzsäuremenge erhitzt.

¹⁾ B. Tollens, Ber. d. chem. Ges. 41 (1908) 1788.

²⁾ B. Tollens, Zeitschr. f. physiol. Chem. 56 (1908) 115; siehe auch B. Tollens, dessen Beitrag in Abderhaldens Handb., loc. cit. spez. Teil, Bd. 2, 1910, S. 99

c) Die Cholesterinprobe,

welche von Neuberg und Rauchwerger¹⁾ angegeben worden ist, beruht auf der analogen Reaktion des Cholesterins mit Rhamnose oder freiem δ -Methylfurfurol. Sie wird in der Weise ausgeführt, daß Cholesterin in alkoholischer Lösung mit einer Spur Rhamnose- oder δ -Methylfurfurol-Lösung versetzt und dann mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet wird, worauf bei Cholesteringegenwart an der Berührungsfläche ein himbeerfarbener Ring entsteht. Schüttelt man unter Kühlung, so nimmt die ganze Flüssigkeit den nämlichen Farbenton an und zeigt (häufig erst nach Zusatz von Alkohol) einen Absorptionsstreifen, der von b bis etwas über E hinaus reicht. Die Reaktion ist sehr prägnant und beständig. Da sich Phytosterine dem Cholesterin ähnlich verhalten, so kann die Probe nicht zur Unterscheidung der beiden Körper dienen. Auch der Terpenreihe angehörige Stoffe zeigen die Reaktion, doch ist dieselbe nach Guérin²⁾ nicht an das hydroaromatische Ringsystem gebunden. Neuberg (loc. cit.) ist vielmehr geneigt, das Hydroxyl hierfür verantwortlich zu machen.

II. Die Bildung von Furfurolen aus anderen Kohlenhydraten.

a) Die Reaktionen des aus Rohrzucker entstehenden Furfurolderivats.

1 Die Pettenkofersche Gallensäurereaktion.

Auf der Entstehung von Furfurol basiert des weiteren, wie Mylius³⁾ gefunden hat, die Pettenkofersche Gallensäurereaktion⁴⁾, welche in der Weise ausgeführt wird, daß man zu der auf einen Gallensäuregehalt zu prüfenden Flüssigkeit $\frac{2}{3}$ Volumen Schwefelsäure langsam zusetzt⁵⁾ und hierauf 3—5 Tropfen einer Lösung von einem Teil Rohrzucker auf 4—5 Teile Wasser. Nach dem Umschütteln wird die Flüssigkeit rot und dann violett⁶⁾.

¹⁾ Neuberg u. Dora Rauchwerger, Festschrift für Salkowski, Berlin 1904, S. 279; Zeitschr. f. anal. Chem. 44 (1905) 68; siehe ferner Neuberg, Zeitschrift f. physiol. Chem. 47 (1906) 335; Ottolenghi, Atti d. Reale Accad. dei Lincei, Roma 15 (1906) 44.

²⁾ Guérin, Journ. Pharm. Chim. [6] 21 (1905) 14

³⁾ Mylius, Zeitschr. f. physiol. Chem. 11 (1887) 492

⁴⁾ Pettenkofer, Ann. d. Chem. u. Pharm. 52 (1844) 90

⁵⁾ Die Temperatur darf nicht über 60° steigen.

⁶⁾ Bei Anstellung der Pettenkoferschen Gallensäurereaktion muß bei Woker, Die Katalyse. Anorganische Katalysatoren

Gallensäure könnte auch beteiligt sein bei der Reaktion, die man erhält, wenn man Digitalin und etwas gereinigte Galle (in Wasser gelöst) mit konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Nach dem Erwärmen auf 60—80° beobachtet man das Auftreten einer schön roten Färbung¹⁾. Spaltet sich hierbei Zucker aus dem Digitalin ab, so würde nichts anderes als eine modifizierte Pettenkofer'sche Reaktion vorliegen, bei der statt auf Gallensäure auf den sich bildenden Zucker geprüft wird. In diesem Fall wäre jedoch die Reaktion nicht spezifisch für Digitalin, sondern allen den unter diesen Bedingungen zuckerabspaltenden Glukosiden und Polysacchariden eigentümlich.

2. Die Baudouinsche Reaktion ²⁾

Die von Baudouin für den Nachweis von Sesamöl in Olivenöl vorgeschlagene Reaktion, der besondere Wichtigkeit zukommt mit Rücksicht auf die Erkennung eines Margarinezusatzes zur Butter ³⁾, besteht darin, daß etwa 0,1 g Zucker ⁴⁾ mit Salzsäure von 23 Bé (spez. Gew. 1,18) übergossen und mit dem doppelten Volumen Öl geschüttelt werden, worauf sich die Gegenwart von sehr geringen Mengen Sesamöl durch Rotfärbung des Reaktionsgemisches zu erkennen gibt.

Man kann auch, gemäß der von Kreis und Gawalowski benutzten, im folgenden angegebenen Arbeitsweise ein Gemisch von gleichen Teilen Öl und konzentrierter Salzsäure mit Rohrzucker kräftig schütteln, worauf bei Gegenwart von Sesamöl die untere, Säureschicht ⁵⁾ eine zunächst himbeerrote, dann granatrote Färbung

rücksichtigt werden, daß auch Eiweißstoffe beim Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure und Rohrzucker oder Furfurol eine purpurrote Färbung geben, was nach Cole, Journ. Physiol. 30 (1903) 311, auf der Abspaltung von Tryptophan aus dem Eiweiß beruht, welche Substanz mit dem Furfurol reagiert. Da Eiweiß selbst mit Säuren Furfurol abzuspalten vermag, so kann es ohne besonderen Furfurolzusatz schon imstande sein, die angegebene Farbenreaktion zu liefern.

¹⁾ Beckurts, loc. cit. S. 90.

²⁾ Baudouin, Zeitschr. f. d. chem. Großgewerbe (1878) 771.

³⁾ Vorschriftenmäßig hergestellte Margarine enthält 10% Sesamöl.

⁴⁾ Tambon, Journ. Pharm. Chim. [6] 13 (1901) 57, verwendet an Stelle des Rohrzuckers Glukose, doch muß man mit Rücksicht auf die Zugehörigkeit zu den Furfurolreaktionen und die viel schwierigere Bildung des Furfurolkörpers aus Glukose die Zweckmäßigkeit eines solchen Zusatzes bezweifeln. Eher würde sich gemäß der Theorie dieser Reaktionen Fruktose eignen.

⁵⁾ Innerhalb 1 Stunde.

annimmt¹⁾. Von Gawalowski²⁾ ist die nämliche Reaktion umgekehrt zum Nachweis von bestimmten Süßstoffen bei Zusatz von Salzsäure (1,19) und Sesamöl benutzt worden. Ist Rohrzucker zugegen, so tritt eine intensive rote Färbung ein. Doch muß das verwendete Sesamöl frisch sein. Altes, unter dem Einfluß von Licht und Luft ranzig gewordenen Sesamöl bedingt einen anderen Ausfall der Farbenreaktion. Kreis³⁾ hat den von ihm wie auch von Ambühl⁴⁾ beobachteten abnormen Ausfall der Baudouinschen Reaktion (Blauviolettffärbung) als das Resultat der Uebereinanderlagerung zweier Farbenreaktionen, derjenigen von Baudouin und derjenigen von Bishop erkannt. Das Rot der ersteren gibt mit dem Grün der letzteren, welche alte Sesamöle beim Behandeln mit konzentrierter Salzsäure (1,19) zeigen, die beobachtete Mischfarbe und zwar hat Kreis (loc. cit.) darauf hingewiesen, daß dieselbe bei altem Sesamöl besser erhalten wird, wenn die Reaktion nach Baudouin mit Rohrzucker ausgeführt wird, statt mit freiem Furfurol, entsprechend dem später angegebenen Modus. Da die Bishopsche Reaktion mit dem Alter des Sesamöls an Intensität gewinnt, so muß dementsprechend auch die Störung des Sesamölnachweises nach Baudouin von seiten der Bishopschen Reaktion zunehmen. Es mag damit auch in Zusammenhang stehen die von Beythien⁵⁾ und Utz⁶⁾ beobachtete Abnahme der Intensität⁷⁾ des Ausfalls der Baudouinschen Reaktion mit zunehmendem Altern des Oeles⁸⁾, sowie die von Schumacher-Kopp⁹⁾ betonte Unmöglichkeit

¹⁾ Die Angaben von Schneider (Kommentar z. österr. Pharmacopöe), daß Zucker und Salzsäure bei schwachem Erwärmen die nämliche Färbung gibt wie in Gegenwart von Sesamöl und daß sich Mandelöl, Olivenöl, Rizinusöl und Krottenöl dem Sesamöl analog verhalten, trifft nach Benedict-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, 5. Aufl., Berlin 1908, S. 745, nicht zu.

²⁾ Gawalowski, Zeitschr. f. anal. Chem. 38 (1899) 20.

³⁾ Kreis, Chem.-Ztg. 23 (1899) 802.

⁴⁾ Ambühl, Schweiz. Wochenschr. f. Chem. 30 (1892) 382.

⁵⁾ Beythien, Chem.-Ztg. 24 (1900) 1019.

⁶⁾ Utz, Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. 18 (1908) 88, 110.

⁷⁾ Nach Lauffs u. Huismann, Chem.-Ztg. 31 (1907) 1028; Zeitschr. f. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genussm. 16 (1908) 409 sowie Weigmann, Ebenda 7 (1901) 181 und Soltsien, Ebenda 12 (1906) 483, soll die Reaktion unter Umständen sogar durch Ranziditätsprodukte (Aldehyde, Ketone) ganz verhindert werden, was jedoch Kreis, Chem.-Ztg. 32 (1907) 87, bestritt, ebenso wie die Angabe von Lauffs und Huismann, daß Baumwollsaamenöl das Sesamöl zu reaktivieren vermöge.

⁸⁾ Nach $\frac{3}{4}$ Jahren war die Probe noch hinreichend sicher.

⁹⁾ Schumacher-Kopp, Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. 5 (1898) 204; siehe auch Soltsien, loc. cit. vorige Fußnote und Chem. Revue üb. d. Fett- u.

der Abschätzung des Sesamölgehaltes auf Grund der Intensität der erhaltenen Färbung. Außer dem Alter spielt hierbei auch die Herkunft des Oeles eine Rolle. Es scheint demnach das indische Sesamöl, bei welchem Sprinkmeyer und Wagner¹⁾ die Reaktion viel stärker ausgeprägt fanden als beim afrikanischen und levantischen, besonders reich an Sesamol zu sein, jenem von Malagnini und Armanni²⁾ als Methylenather des Oxyhydrochinons:



identifizierte Bestandteil, welcher, wie Kreis gefunden hat, Träger der Boudouinschen Reaktion ist³⁾.

Trotz der im vorigen erwähnten Störungen, die das Ineinandergreifen der Reaktionen von Boudouin und Bishop bedingt, besteht zwischen beiden ein enger Zusammenhang. Es ist das große Verdienst von Kreis⁴⁾, die Wesensverwandtschaft der beiden Reaktionen betont zu haben. Er hat gezeigt, daß sich die Bishopsche Reaktion als eine Boudouinsche Reaktion auffassen läßt, bei der das Furfurol durch die im ranzigen Sesamöl vorhandenen Aldehyde ersetzt ist, und diese Erkenntnis führte Kreis zu der Auffindung neuer, für die Fettanalyse ungemein wertvoller Reaktionen, da hierdurch die Erkennung bestimmter Arten von Verdorbensein ermöglicht wird (Aldehydbildung). So fand er, daß bei Zusatz von Resorzin und Phlorogluzin bei der Ausführung der Bishopschen Reaktion violette bzw. orangefarbene Färbungen der Salzsäure erhalten werden. Ferner fand er, von dem Gedanken geleitet, daß auch andere ranzige Fette ähnliche, zur Reaktion mit Sesamöl befähigte Aldehyde enthalten könnten,

Harzind 13 (1906) 7, wozu letzterer auf die abweichenden Befunde von Sprinkmeyer und Wagner, loc. cit. folgende Fußnote, hinweist.

¹⁾ Sprinkmeyer u. Wagner, Zeitschr. f. d. Untersuch. d. Nahrungs- u. Genussm. 10 (1905) 347; Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind 12 (1905) 246

²⁾ Malagnini u. Armanni, Chem.-Ztg. 31 (1907) 884.

³⁾ Das Sesamol ist dagegen nach Kreis, Chem.-Ztg. 28 (1904) 957, Soltsien, Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. 13 (1906) 188, nicht der Träger der von Soltsien, Zeitschr. f. öffentl. Chem. 3 (1897) 63, angegebenen Farb-reaktion (Rotfärbung) mittels des Bettendorffschen Reagens (Zinnchlorür-Salzsäure), eine Probe, die von manchen für empfindlicher und zuverlässiger gehalten wird als die soeben erortete.

⁴⁾ Kreis, Chem.-Ztg. 23 (1899) 802. 26 (1902) 897, 1014. 27 (1903) 516, 1030, 28 (1904) 958, Vortrag, gehalten vor der naturforschenden Gesellschaft zu Basel am 11 März 1903.

daß z. B. altes Olivenöl beim Schütteln mit dem gleichen Volumen frischem Sesamöl und dem dem Volumen der Mischung gleichen Volumen konzentrierter Salzsäure (1,19) sofort die die Bishop'sche Reaktion charakterisierende Grünfärbung gab. Auch zeigte er, daß der Träger der Baudouinschen Reaktion durch gewisse Phenole ersetzt werden kann. In dieser Weise erhielt er beim Schütteln gestandener und behalteter Fette mit der angegebenen Salzsäure und ätherischen 1%igen Lösungen von Resorzin, Phlorogluzin und Naphthoresorzin prächtige Violett- bzw. Rot- oder Grünfärbungen.

3. Der Nachweis von Alkaloiden mittels der Furfurolreaktion.

a) Narkotin. Ein Analogon zu der Pettenkofer'schen Gallensäurereaktion bildet die von Wangerin¹⁾ empfohlene Narkotinprobe, welche darauf beruht, daß 0,01 g Narkotin beim Erhitzen²⁾ mit 20 Tropfen reiner konzentrierter Schwefelsäure und 1—2 Tropfen 1%iger Rohrzuckerlösung vom Grün gelb sukzessive über Gelb, Braun und Braunviolett in ein lebhaftes Blauviolett übergeht, das sich beim Stehen noch vertieft.

b) Veratrin. Ebenso kann das Veratrin durch die Furfurolreaktion nachgewiesen werden³⁾. Man gibt zu einer Spur Veratrin ungefähr die 4fache Rohrzuckermenge und verreibt das Gemisch mit konzentrierter Schwefelsäure. Man beobachtet dann eine allmählich auftretende Grünfärbung, die schließlich in tiefes Blau übergeht. Sehr empfehlenswert ist es, die Reaktion auf einem Uhrglas vorzunehmen, das durch Hin- und Herbewegen mit einer möglichst dünnen Flüssigkeitsschicht überzogen wird. Erst nach mehreren Stunden geht die Blaufärbung über Rot in Schmutziggelb über (Weppen). Gibt man die 6fache Zuckermenge⁴⁾ zum Veratrin, so treten beim Benetzen mit konzentrierter Schwefelsäure nacheinander gelbe, dunkelgrüne, blaue und zuletzt schmutziggelbe Töne auf. Anhauchen beschleunigt den Uebergang von Gelb zu Blau. Mit konzentrierter Salzsäure

¹⁾ Wangerin. Pharm.-Ztg. 48 (1903) 667. Chem. Zentralbl. [2] 74 (1908) 772.

²⁾ Das Erhitzen erfolgt auf dem Wasserbad.

³⁾ Siehe Classen, Handb. d. anal. Chem., 6. Aufl., Stuttgart 1905, S. 274.

⁴⁾ Autenrieth empfiehlt in seinem Beitrag „Der Nachweis der Gifte auf chemischem Wege“, in Abdenhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden, 2. Teil Bd. 5, 1912, S. 732, bei der Veratrinprobe von Weppen die Substanz zunächst mit der 5fachen Menge von feinpulverisiertem Rohrzucker zu verreiben und dann einige Tropfen konzentrierte Schwefelsäure hinzuzufügen.

erhält man beim Erhitzen des Gemisches auf dem Wasserbad nach 10–15 Minuten eine bleibende Purpurfärbung ¹⁾).

c) Kodein Auf demselben Prinzip beruht ferner die folgende Kodeinprobe Man fügt zu einer Lösung von Kodein in konzentrierter Schwefelsäure einige Tropfen konzentrierter Rohrzuckerlösung und erwärmt gelinde. Es tritt dann eine purpurrote Färbung der Flüssigkeit auf.

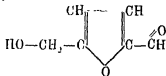
d) Morphin. In gleicher Weise gibt Morphin mit der 4fachen Menge Zucker beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure eine rosenrote bis weinrote Färbung. 1 Tropfen Bromwasser verschärft die Reaktion.

4. Der Nachweis von Phenolen und α -Naphthol

Die Furfurolreaktion wird ferner beim Erwärmen der rohrzuckerhaltigen ²⁾ Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure von Thymol ³⁾, α -Naphthol, Resorzin, Phlorogluzin usw mit violetten oder roten Tönen gegeben ⁴⁾).

5. Der Nachweis von Rohrzucker nach Rothenfußer ⁵⁾).

Diese Reaktion ist schon im vorigen beim Abschnitt über die Rohrzuckerinversion erwähnt worden. Auch hier handelt es sich, nach den Untersuchungen von van Ekenstein und Blanksma ⁶⁾, um die Reaktion des aus dem Rohrzucker abgespaltenen Furfurols, und zwar des ω -Oxymethylfurfurols:



mit dem Diphenylamin Wie schon Rothenfußer ⁷⁾ hervorgehoben

¹⁾ Beckurts, Annl. Chem. f. Apotheker, Stuttgart 1908, S. 89, 234.

²⁾ Traubenzucker und Fruchtsucker geben ähnliche Färbungen (siehe Beckurts, loc. cit. vorige Fußnote, S. 102)

³⁾ Thymol gibt z. B. bei Anwesenheit einer Spur Zucker eine pflöchtig rote Farbung (Beckurts, loc. cit. S. 95).

⁴⁾ Beckurts, loc. cit. S. 102.

⁵⁾ Rothenfußer, Zeitschr. f. Untere. d. Nahrungs- u. Genußm 18 (1909) 195, 19 (1910) 261.

⁶⁾ van Ekenstein u Blanksma, Ber. d. chem. Ges 43 (1910) 2855

⁷⁾ Rothenfußer, loc. cit. vorletzte Fußnote

hat und wie Schaffer und Philippe¹⁾ bestätigt haben, zeigen Phenol, Resorzin, Orzin²⁾, Phlorogluzin, Pyrogallol, α - und β -Naphthol verwandte Färbereaktionen. Auch zur Darstellung des ω -Oxymethylfurfurals wird die Säurespaltung des Rohrzuckers benutzt.

b) Die Reaktionen des aus Hexosen, Polysacchariden, Glykosiden und dem Kohlenhydratkomplex des Eiweiß mittels Säuren abgespaltenen Furfurolkörpers.

1 Die Reaktion von Molisch und ihre Anwendungen.

Schon die letztgenannten Reaktionen sind, soweit sie das α -Naphthol und das Thymol betreffen³⁾, nichts anderes als ein Spezialfall der Reaktion von Molisch, welche dieser Forscher zum Nachweis von Zucker⁴⁾ empfohlen hat.

Der Nachweis von Traubenzucker. v. Udránszky⁵⁾ hat die nämliche schon vor ihm außer von Molisch auch von Reichl⁶⁾

¹⁾ Schaffer u. Philippe, Mittell. aus d. Gebiet d. Lebensmitteluntersuch. u. Hyg. 1 (1910) 309, Ber. über die Jahresversamml. d. schweiz. Vereins analyt. Chemiker, Ebenda 1 (1910) 294.

²⁾ Schaffer u. Philippe (loc. cit.) verwenden eine 20%ige Orsainlösung als Reagens und bewerkstelligen die Abspaltung des ω -Oxymethylfurfurals, indem sie 5 Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit mit 2 ccm 15%iger Salzsäure 5 Minuten im Wasserbad erwärmen. Während Furfurol hierbei eine grünblau bis blaue Färbung liefert, gibt ω -Oxymethylfurfurol bei dieser Prozedur eine Gelbfärbung.

³⁾ Ein äußerlich gefaßt ebenfalls als Reaktion von Molisch in die Erscheinung tretender Vorgang sei hier nur beiläufig erwähnt, da bei demselben Furfurol keine Rolle spielt. Es weist nämlich Colasanti, Gazz. chim. ital. 20 (1890) 299; Ref. in Ber. d. chem. Ges. 23 (1890) 487, Rhodanato z. B. im Harn dadurch nach, daß er einige Tropfen einer 20%igen alkoholischen Lösung von α -Naphthol zu der Flüssigkeit gibt und hierauf mit dem doppelten Volumen konzentrierter H_2SO_4 versetzt, worauf sich Rhodanwasserstoff durch einen smaragdgrünen Ring in der Beirührungszone und nach dem Umschütteln durch eine intensive, beständige Violettfärbung verrät. Noch weniger gehört die Farbenreaktion an mit Salzsäure angesäuerten Sudweinen durch Rhodanwasserstoff herbei, da diese meist den Naturweinen zugeschriebene Reaktion nach Muth, Jahresber. d. Vereins f. angew. Bot. 7 (1909) 253, auf die gewöhnliche Rhodaneseinwirkung hinausläuft.

⁴⁾ Molisch, Ber. d. chem. Ges., Ref. 10 (1886), 746, Sitzungsber. d. Wien. Akad. d. Wiss. 93 (1886) 2. Abt.; Zentralbl. f. d. med. Wiss. 52 (1887) 49, Monatsh. f. Chem. 7 (1888) 198.

⁵⁾ v. Udránszky, Ber. d. naturforsch. Ges. zu Freiburg i. B. 4 (1888) 197, Zeitschr. f. physiol. Chem. 12 (1888) 355, 357, 13 (1889) 248.

⁶⁾ Reichl, Dinglers polyt. Journ. 235 (1880) 232.

und Ihl¹⁾ empfohlene Methode benutzt zur Schätzung des im Harn vorhandenen Kohlenhydrate. Dieser Forscher gibt zu 0,05%iger Traubenzuckerlösung einen Tropfen σ -Naphthollösung²⁾, 0,5 ccm Wasser und zuletzt 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure. Es ist nun die Rotfärbung eben noch wahrnehmbar. Hierauf verdünnt v. Udránszky den Harn mit so viel Wasser, daß ein Tropfen die gleiche beginnende Rotfärbung wie die Vergleichslösung zeigt. Der so verdünnte Harn enthält dann so viel Kohlenhydrat, als 0,05% Traubenzucker entspricht. Multipliziert man daher die Zahl, die besagt, wievielfach der Harn verdünnt werden mußte, so erhält man die Kohlenhydratmenge (als Traubenzucker) in 100 ccm unverdünntem Harn.

Tollens³⁾ empfiehlt für den bloßen qualitativen Nachweis von Zucker in einem Untersuchungsmaterial 1—2 ccm der fraglichen Lösung mit 1—2 Tropfen einer 10—20%igen alkoholischen Lösung von α -Naphthol zu versetzen und mit einigen Kubikzentimetern reiner, salzsäurefreier Schwefelsäure sorgfältig zu unterschichten. Fruchtzucker und Rohrzucker geben sofort eine violette Zone in der Berührungsschicht, und die übrigen Zucker, also in erster Linie auch Traubenzucker, geben die nämliche Farbenreaktion beim Erwärmen oder vorsichtigen Mischen. Thymol, Menthol, Kampfer, Resorzin und Diphenylamin geben ebenfalls typische, auf der Reaktion mit dem aus dem Zucker entstehenden Furfurolderivat basierende Farbenreaktionen. Des weiteren gibt Naphtoresorzin mit Glukose, wie auch mit Mannose und Galaktose beim Kochen mit wäßriger Salzsäure dunkle Absätze, die sich nach dem Auswaschen mit Wasser in Alkohol löslich färben (bei Galaktose lilafarben) auflösen⁴⁾. Die Lösungen weisen grüne Fluoreszenz und bei der spektroskopischen Prüfung eine Bande in Grün auf, bei Galaktose liegt eine Bande im Gelb, deren Mitte mit der D-Linie zusammenfällt, vorausgesetzt, daß keine Fruktose zugegen ist, welche die Bildung des typischen Absorptionsbandes nicht zur Ausbildung kommen läßt⁵⁾.

Auf demselben Prinzip der Rotfärbung mit σ -Naphthol und konzentrierter Schwefelsäure beruht ferner ein automatischer Apparat, den

¹⁾ Ihl, Chem.-Ztg. 9 (1885) 231, 11 (1887) 2.

²⁾ Kalt gesättigte alkoholische Lösung.

³⁾ Tollens, siehe das von diesem Forscher bearbeitete Kapitel „Die wichtigsten Methoden zum qualitativen Nachweise der Zuckerarten“, in Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden, spez. Teil, Bd. 2, 1910, S. 93.

⁴⁾ Tollens u. Rorive, Ber. d. chem. Ges. 41 (1908) 1733.

⁵⁾ Ueber den Nachweis der Absorptionsbande, wenn Fruktose zugegen ist, siehe im folgenden.

Carrasco¹⁾ zum Nachweis des Zuckers in Abwässern konstruiert hat. Auch hat Waterman²⁾ die Reaktion von Molisch für die Blutzuckerbestimmung empfohlen. Er verfährt dabei in der Weise, daß er 10 Tropfen aus der Ohrvene entnommenen Blutes in 15 ccm destilliertes Wasser einbringt, nach Wacker³⁾ enteiweißt, filtriert und zum Filtrat wie auch zu einer Reihe Glukoselösungen verschiedener Konzentration je einen Tropfen einer 20%igen alkoholischen σ -Naphthollösung und 2 ccm reinste Schwefelsäure hinzufügt, worauf das mit der untersuchten Probe an Zuckergehalt übereinstimmende Testgläschen an Hand der Farbgleichheit herausgesucht wird.

Der Nachweis von Eiweiß. Wie zuerst Seegen⁴⁾ gezeigt hat, ist die Molischsche Reaktion zugleich eine charakteristische Eiweißprobe, d. h. wenigstens für solche Eiweißkörper, die einen Kohlenhydratkomplex enthalten, der sich eben durch diese Reaktion verrät und damit ein Kriterium für die Unterscheidung der Eiweißkörper liefert. Der Kondensationsreaktion mit dem σ -Naphthol oder Thymol muß gerade in der Gruppe der Eiweißkörper ein besonders eingreifender Spaltprozeß vorausgehen, um den (das betreffende wirksame Furfurol bildenden) Kohlenhydratkomplex aus seiner schützenden molekularen Umhüllung gleichsam herauszuschälen. Der tiefgreifenden Zersetzung entspricht die starke Konzentration der Schwefelsäure, welche für diese Reaktion erforderlich ist.

Man führt dieselbe nach Molischs eigenen Angaben in der Weise aus, daß zu 0,5—1 ccm Eiweißlösung 2 Tropfen 15—20%ige alkoholische α -Naphthollosung und hierauf das 4fache Volumen konzentrierter Schwefelsäure gegeben werden. Nach dem Umschütteln erhält man eine intensiv rote bis violette Flüssigkeit, aus welcher bei Wasserzusatz ein violetter Niederschlag ausfällt, der sich in konzentrierter Salzsäure violett löst. Statt σ -Naphthol kann man auch eine gleich konzentrierte alkoholische Thymollösung verwenden, in welchem Falle die Färbung der eiweißhaltigen Flüssigkeit rot ist. Beim Verdünnen entsteht meist ein schmutziggelblicher bis gelbbrauner Niederschlag⁵⁾, der in konzentrierter Salzsäure mit roter bis rotvioletter Farbe in Lösung geht.

¹⁾ Carrasco, Chem.-Ztg. 31 (1907) 846.

²⁾ Waterman, Zeitschr. f. physiol. Chem. 70 (1911) 441, 73 (1911) 181

³⁾ Wacker, Zeitschr. f. physiol. Chem. 67 (1810) 187

⁴⁾ Seegen, Zentralbl. f. d. med. Wiss. 24 (1886) 785, 801

⁵⁾ Pepton liefert einen roten Niederschlag.

Osborne¹⁾ empfiehlt in bezug auf die Ausführung der Reaktion, — deren enorme Empfindlichkeit²⁾ dem Analytiker zur Klippe werden kann —, 50 mg des zu prüfenden Proteins in 1 ccm Wasser zu suspendieren, 3—5 Tropfen einer alkoholischen 15%igen Naphtol-lösung hinzuzufügen und hierauf die Proteinklösung allmählich unter beständigem Schütteln mit 3 ccm konzentrierter Schwefelsäure zu vermischen. Tritt hierbei keine Purpurfärbung auf, so ist die Abwesenheit irgend eines konstitutiv oder als Verunreinigung im Präparat enthaltenen Kohlenhydrats erwiesen. Die Beurteilung einer positiven Reaktion verlangt dagegen größte Vorsicht.

2. Die Reaktion von Liebermann.

Auf der Bildung von Oxymethylfurfurol aus der α -Hexosegruppe, das mit dem Eiweiß gefärbte Verbindungen bildet, beruht die Reaktion von Liebermann³⁾, wonach mit Alkohol und Äther entfettetes Eiweiß beim Kochen mit rauchender Salzsäure (spez. Gew. 1,196) eine intensiv blaue bis blauviolette Färbung annimmt⁴⁾. An Stelle von Salzsäure allein empfiehlt Wurster⁵⁾ die Anwendung eines Gemisches von gewöhnlicher Salzsäure mit $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{5}$ ihres Volumens konzentrierter Schwefelsäure. Auch Schwefelsäure allein in 20%iger Lösung gibt nach Elliot⁶⁾ zu ähnlichen rot- bis blauvioletten Färbungen Anlaß in Berührung mit eiweißhaltigen Gewebsschnitten.

3. Die Eiweißreaktion von Reichl.

Vielleicht kommt die Bildung von Furfurol auch in Betracht bei der Eiweißreaktion von Reichl⁷⁾, welcher zu einer Eiweißlösung 2—3 Tropfen alkoholische Benzaldehydlösung, hierauf viel mit einem Volumen Wasser verdünnte Schwefelsäure und zuletzt einen Tropfen

¹⁾ Osborne, in Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden, spez. Teil, Bd. 2, 1910, S. 288.

²⁾ Schon minimale Kohlenhydratmengen ($\frac{1}{10}$ mg Arabinose oder Dextrin, $\frac{2}{10}$ mg Filtrierpapier, $\frac{1}{10}$ mg Nukleinsäure) bedingen einen positiven Ausfall.

³⁾ Leo Liebermann, Zentralbl. f. d. med. Wiss. 25 (1887) 321, 450.

⁴⁾ Die Flüssigkeit weist nach Krukenberg, Verhandl. d. physik.-med. Ges. zu Würzburg [N. F.] 18 (1884) 201, einen breiten über E und b gehenden Absorptionstreifen auf.

⁵⁾ Wurster, Zentralbl. f. Physiol. (1887) 193.

⁶⁾ Elliot, Journ. Physiol. 23 (1898) 296.

⁷⁾ Reichl, Monatsh. f. Chem. 10 (1889) 317, 11 (1890) 155.

Ferrisulfatlösung setzt, worauf in der Kälte langsam, in der Hitze rasch eine dunkelblaue Färbung auftritt¹⁾.

4. Die Reaktion auf Skatol und Indol.

Wie Weehuizen²⁾ zeigte, gibt Skatol noch in einer Verdünnung von 1:300 000 beim Erwärmen mit starker Salzsäure und Glukose, Laktose (auch Rohrzucker), Stärkemehl und Cellulose eine beständige Violettfärbung, während Indol unter den gleichen Bedingungen eine braunrote Farbreaktion liefert.

5. Die Reaktion auf Saponine.

Schon bei der Säurespaltung der Glukoside wurde auf Reaktionen der aus denselben abgespaltenen Zucker hingewiesen. An dieser Stelle seien die wohl auch als Furfurolreaktionen zu betrachtenden Farbreaktionen der Saponine in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure erwähnt. So hat Rosoll³⁾ beobachtet, daß sich alle Saponine, mit konzentrierter Schwefelsäure auf Uhrgläschen ausgebreitet, an der Luft langsam von den Randern aus rot färben, wobei Wasseranziehung stattfindet. Auch zeigen mit Meckes Reagens (Selenschwefelsäure) verschiedene Saponine Violettfärbung⁴⁾. Feiner färben sich einzelne Saponine, wie das Digitalin, nach Kobert⁵⁾ blaugrün oder blau (bei grüner Fluoreszenz der Lösung) mit alkoholhaltiger Schwefelsäure, der eine Spur Eisenchlorid beigemengt ist. Namentlich die letztere, als Lafons Reagens bezeichnete Lösung ist, wie Kobert (loc. cit.) angibt, für den mikrochemischen Nachweis von Saponinen an Drogenschnitten brauchbar.

¹⁾ Den gleichen Dienst wie Ferrisulfat leisten Ferrichlorid, Goldchlorid, Quecksilberoxyd, Salpetersäure und andere Oxydationsmittel, und an Stelle des Benzaldehyds können andere Aldehyde, wie Salizylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd, Piperonal, Vanillin, Zimmtaldehyd und Furfurol selbst verwendet werden.

²⁾ Weehuizen, Pharm. Weekblad 43 (1906) 209.

³⁾ Rosoll, Sitzungsber. d. Wiener Akad. d. Wiss., 2. Abt. 80 (1884) 143.

⁴⁾ Für die Guajak-saponine wurde dies durch Frieboes, Beiträge zur Kenntnis der Guajakpräparate, mit Vorwort von Kobert, Stuttgart 1903, S. 55, für die Assamiesaponine durch Halberkann, Biochem. Zeitschr. 19 (1909) 311, nachgewiesen.

⁵⁾ Kobert, Pharm. Ztg. (1885) Nr. 67; siehe auch den Beitrag Koberts, „Darstellung der Saponine“, in Abderhaldens Handb. d. biochem. Arbeitsmethoden, spez. Teil, Bd. 2, 1910, S. 973, und Rosenthaler, Bd. XIX/XX der Sammlung: Die chemische Analyse, Stuttgart 1914.

6. Die Bildung von Huminsubstanzen.

Das Auftreten dieser Stoffe ¹⁾, mit deren Aufklärung sich in neuerer Zeit unter anderen Boudouard und Ehrenberg befaßt haben, bemerkten Tollens, gemeinsam mit v. Grote, Kehler und Wehmer ²⁾, sowie Conrad und Gutzeit ³⁾ bei der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Zucker, und zwar erfolgt diese Bildung der Huminstoffe, entsprechend der ungleichen Säureresistenz der Zuckerarten am leichtesten aus Fruktose und Fruktose liefernden Zuckern ⁴⁾. Dieser Umstand wird zur Unterscheidung des Rohrzuckers und Fruchtzuckers von der viel beständigeren Laktose herangezogen. Tollens ⁵⁾ empfiehlt zu diesem Zweck die fragliche Zuckerlösung mit einigen Kubikzentimetern konzentrierter Schwefelsäure sorgfältig zu unterschichten. Ist Fruktose oder ein zur Fruktoseabspaltung befähigter Körper zugegen, so erhält man eine braune Zone, während bei Milchzucker, Glukose usw. die Berührungsschicht keine Bräunung zeigt. Auch zum Nachweis von Rohrzucker in Milchzucker ist diese Reaktion geeignet.

Zum Nachweis von nur 1 % Rohrzucker in Milchzucker sind nach Burr und Berberich ⁶⁾ die braunen Produkte geeignet, die sich aus dem Rohr- und Invertzucker in Berührung mit konzentrierter Schwefelsäure bilden ⁷⁾. Reiner Milchzucker zeigt, auf Schwefelsäure gestreut, nach 1 Stunde höchstens eine Gelbfärbung, während rohzuckerhaltige Proben nach dieser Zeit starke Bräunung aufweisen.

Im Anschluß an die genannten Beispiele sei auch die mit der Dunkelfärbung des Rohrzuckers mittels Schwefelsäure in eine Reihe zu stellende Bildung von Huminsubstanzen ⁸⁾ erwähnt, welche

¹⁾ Siehe auch im vorigen S. 55, 56, 212, 215, 217, 218.

²⁾ v. Grote u. Tollens, Ann. d. Chem. 175 (1875) 181; Kehler u. Tollens, Ebenda 206 (1881) 207, 226, Wehmer u. Tollens, Ebenda 243 (1888) 314.

³⁾ Conrad und Gutzeit, Ber. d. chem. Ges. 19 (1886) 2569.

⁴⁾ Siehe hierüber im folgenden bei den Reaktionen der Fruktose.

⁵⁾ Tollens, siehe seinen Beitrag in Abderhaldens Handb., loc. cit. spez. Teil, Bd. 2, 1910, S. 92.

⁶⁾ Burr u. Berberich, Milchwirtsch. Zentralbl. 7 (1911) 241; Chem.-Ztg. 35 (1911) 751, 776, 794, 808.

⁷⁾ Denselben Zweck dienen die ebenfalls sehr brauchbaren Verfahren von Pinoff, Ber. d. chem. Gesell. 38 (1905) 3308; von Leffmann, Journ. of the Franklin Inst. 162 (1907) 371; von Conrady-Carlson, Pharm. Zentralh. 44 (1908) 138 und von Anselmino, Ebenda 49 (1908) 99.

⁸⁾ Zu den Huminsubstanzen gehören: das Uromelanin von Plösz, Zeitschr.

v. Udránszky¹⁾ beim Kochen des Harns mit Salzsäure beobachtet hat. Nicht unmöglich erscheint es auch, das Auftreten der Huminsubstanzen mit dem primären Auftreten von Furfur in Zusammenhang zu bringen, welches z. B. im letzteren Fall den Kohlenhydraten des Harns bzw. der Glykuronsäure²⁾ entstammt³⁾.

Prinzipiell nicht anders zu betrachten ist wohl auch die bei der Federschen Probe auf Wasserstoffperoxyd in der Milch (siehe das letzte Kapitel S. 557) als störendes Moment zu berücksichtigende schmutzviolette Verfärbung, welche Milch beim Kochen mit konzentrierter Salzsäure erleiden kann, eine Umwandlung, die von Amthor⁴⁾ einer Reaktion zwischen Milcheiweiß und Zucker zugeschrieben wird.

c) Die Reaktionen des aus Fruktose gebildeten Furfurols.

Unter allen Kohlenhydraten kommt keinem eine so hohe Säureempfindlichkeit⁵⁾ zu wie der Fruktose. Dieser Umstand ist von der analytischen Chemie nach verschiedenen Richtungen hin ausgenutzt worden.

Es gründet sich hierauf die indirekte Bestimmung des Fruchtzuckers neben Traubenzucker, namentlich in der in der Natur häufigsten Mischung, dem Invertzucker. Man ermittelt zunächst das Reduktionsvermögen des unveränderten Gemisches mittels Fehlingscher Lösung und erhält hierdurch den Gesamtzuckergehalt. Hierauf wird

f. physiol. Chem. 8 (1884) 89, das Urophän von Heller, Hellers Archiv [3] 1 (1852) 87, sowie die von Scherer, Ann. d. Chem. u. Pharm. 57 (1846) 180, Kunkel, Sitzungsber. d. physik.-med. Ges. Würzburg (1881) 69, Jahresber. f. Tierchem. 1881, 246, u. Thudichum, Journ. f. prakt. Chem. 104 (1868) 257, erhaltenen braunschwarzen Substanzen.

¹⁾ v. Udránszky, Zeitschr. f. physiol. Chem. 11 (1887) 537, 12 (1888) 13, 33.

²⁾ Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chem. 13 (1889) 66.

³⁾ Man könnte die Huminsubstanzen als Kondensationsprodukte zwischen Furfur und Harnstoff auffassen [vgl. hierzu die Untersuchung von Schiff, Ber. d. chem. Ges. 10 (1877) 773]. Doch würde bei einer solchen Auffassung der Zusammenhang mit den Huminstoffen aus anderem zuckerhaltigen Material gelöst.

⁴⁾ Amthor, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 3 (1900) 1106.

⁵⁾ Auch die Alkalempfindlichkeit (siehe im vorigen Kapitel: Katalyse durch OH⁻-Ionen) ist bei diesem Zucker am größten. Säure- und Alkalempfindlichkeit dürften im übrigen die Ursache der erhöhten Reaktionsfähigkeit dieser Ketose (vielleicht der Ketosen im allgemeinen) sein. So erfolgt auch die Reduktion des Methylenblaus, wie Verfasserin mit Dr. Muster, Archiv f. d. ges. Physiol. 155 (1918) 92, zeigen konnte, erheblich rascher durch eine Lösung von Fruchtzucker als durch eine gleich konzentrierte von Traubenzucker.

nach Sieben¹⁾, der seine Methode für die Honiguntersuchung ausgearbeitet hat, in einem anderen Anteil der Flüssigkeit durch 3stündiges Behandeln mit einer Salzsäure von bestimmter Konzentration auf dem siedenden Wasserbad, der Fruchtzucker zerstört. Die erkaltete Lösung wird neutralisiert und eine erneute Zuckerbestimmung ausgeführt. Die Differenz zwischen den beiden Zuckerbestimmungen entspricht, wenigstens annähernd²⁾, dem ursprünglichen Fruktosegehalt des Untersuchungsmaterials.

Die katalytische Zerstörung der Fruktose durch Säuren kommt dann ferner auch dort in Anwendung, wo es sich darum handelt, eine Reaktion auftreten zu lassen, die durch Fruktose gestört wird, wie dies bei der im vorigen erwähnten Verhinderung des Auftretens der typischen Absorptionsbande der Galaktose bei der Naphtoresorzinreaktion, z. B. bei Raffinose und Stachiose, der Fall ist. Tollens³⁾ empfiehlt das Untersuchungsmaterial mit einem Gemisch von gleichen Mengen konzentrierter Salzsäure und Wasser während einer halben Stunde auf dem siedenden Wasserbad zu erhitzen und hierauf durch etwas Blutkohle die Zersetzungsprodukte der Fruktose zu eliminieren.

Wichtiger noch als diese indirekten Nutzenanwendungen der Umwandlung, welche die Fruktose in Gegenwart von Säuren erleidet, sind die auf demselben Prinzip basierenden Verfahren, die zur Ermittlung der Fruktose, bzw. des Invertzuckers, oder des daraus entstandenen Umwandlungsproduktes angegeben worden sind. Als eine der Reaktionen, die in wenig Jahren eine Flut von Publikationen veranlaßt und sich bisher siegreich behauptet hat, sei zunächst genannt:

Die Fiehesche Reaktion⁴⁾.

Diese wichtige Reaktion, die für die Beurteilung von Honig in Betracht kommt, ist hier anzureihen; denn nach Jägerschmidt⁵⁾,

¹⁾ Sieben, Zeitsch. d. Vereins f. die deutsche Zuckerind. (1884) 837, 865.

²⁾ Vgl. hierzu die Angaben von Heizfeld, Wichmann und Damm-müller, v. Lippmann, Chemie der Zuckerarten, S. 895

³⁾ Tollens, siehe dessen Beitrag: Die wichtigsten Methoden zum qualitativen Nachweis der Zuckerarten, Abdeihaldens Handb., loc. cit. spez. Teil, Bd. 2, 1910, S. 94

⁴⁾ Nach Hartmann, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs u. Genußm. 21 (1911) 374, kann man die Fiehesche Reaktion bei der Vorprüfung von Honig in der Weise anwenden, daß man $\frac{1}{8}$ —1 g Honig in flache Porzellanschälchen austreibt und etwa 2 Tropfen Resorzin (1%ig)-Salzsäure (38%ig) hinaufügt. Ist der Honig mit Invertzucker versetzt worden, so tritt sofort eine kirschrote Färbung ein. Die Geschwindigkeit des Eintritts der Reaktion ist für die Beurteilung besonders wichtig (Lührig u. Scholz, loc. cit. im folgenden).

Keiser¹⁾, v. Ekenstein und Blanksma²⁾ ist der schon von Fiehe³⁾ als Zersetzungsprodukt der Fruktose angesprochene Träger der Reaktion das Oxymethylfurfurol, welches sich bei der Rohrzuckerinversion durch Salzsäure bildet und daher dem technisch gewonnenen, zu Verfälschungszwecken benutzten Invertzucker von seiner Darstellung her anhaftet. Die Reaktion wird nach Fiehe am Verdunstungsrückstand des Aetherextrakts⁴⁾ des Honigs ausgeführt, indem man den völlig trockenen Rückstand mit Resorzinsalzsäure^{5a)} befeuchtet, worauf sich das den Kunsthonig kennzeichnende, in den Aetherextrakt eingegangene ω -Oxymethylfurfurol durch eine bleibende Rotfärbung verrät. Die nämliche Vorschrift liegt den „Entwürfen zu Festsetzungen über Lebensmittel“, herausgegeben vom kaiserl. Gesundheitsamt Berlin⁶⁾ und den Anträgen für die Revision des Abschnittes Honig und Honigsurrogate (Kunsthonig)⁷⁾ von der Revisionskommission des schweizerischen Lebensmittelbuches, vorgelegt 1913, zugrunde.

Noch eine andere Ausführungsart seiner Reaktion ist von Fiehe empfohlen worden. Nach diesem Modus wird der nicht zu verdünnte Aetherauszug des Honigs in Gläschen von 9 cm Länge und 4 mm Breite mittels einer Kapillarpipette über die Resorzinsalzsäure geschichtet. Bei Kunsthonig tritt hierbei ein rosenroter Ring auf, der sich mehr und mehr verstärkt. Naturhonig gibt dagegen erst nach längerem Stehen eine andersartige (gelbgrüne) Zonenreaktion.

Bei der Wichtigkeit, die eine Unterscheidung von Natur- und

¹⁾ Jägerschmidt, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 17 (1909) 113, 671.

²⁾ Keiser, Arbeiten u. d. kaiserl. Gesundheitsamte Berlin 30 (1909) 637.

³⁾ van Ekenstein u. Blanksma, Chem. Weekblad 6 (1909) 217; Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 19 (1910) I, 346; Ber. d. chem. Ges. 43 (1910) 2355.

⁴⁾ Fiehe, Pharm. Centralh. 49 (1908) 904; Sonderabdruck Straßburg, April 1908; Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 15 (1908) I, 492, 16 (1908) II, 75, 17 (1909) 646; Chem.-Ztg. 32 (1908) 570, 1045. Fiehe gibt außerdem als seine 1. Mitteilung Chem.-Ztg. 29 (1906) 1213, an, doch konnte dieselbe dort nicht gefunden werden.

⁵⁾ Man zerreibt einige Gramm Honig im Mörser mit Aether, filtriert diesen in ein kleines Schälchen und läßt verdunsten, und zwar wegen der leichten Flüchtigkeit des ω -Oxymethylfurfurials bei einer 35° nicht übersteigenden Temperatur. Auch das Anschütteln einer Mischung von 5 g Honig und 5 g Wasser mit Aether ist von Fiehe empfohlen worden.

^{5a)} 1 g Resorzin auf 100 g Salzsäure vom spez. Gew. 1,19.

⁶⁾ Siehe Heft 1 der „Entwürfe“: Honig, Berlin 1912, S. 12.

⁷⁾ Siehe S. 6 dieser Anträge.

Kunsthonig für den Lebensmittelanalytiker besitzt, ist es selbstverständlich, daß die Fiehesche Reaktion eingehendster Nachprüfung unterzogen wurde. Drawe¹⁾ machte gegen dieselbe geltend, daß Naturhonig schon durch Erhitzen auf dem Wasserbad eine positive Reaktion zu geben vermöge, und da im Großbetrieb häufig eine Erhitzung des Bienenhonigs vorgenommen werde, so könne aus dem positiven Ausfall kein Anhaltspunkt für eine stattgefundene Verfälschung mit künstlichem Invertzucker gewonnen werden, und Reinsch²⁾ hielt aus demselben Grunde die Reaktion von Fiehe allein nicht für absolut beweisend, wohl aber für brauchbar im Zusammenhang mit anderen Verdachtsmomenten³⁾. Von Riechen und Fiehe⁴⁾ ist demgegenüber allerdings betont worden, daß das rasche Verschwinden der in erhitztem Naturhonig auftretenden Rosa- bis Orangefärbungen vor Iritumern bewahre, doch haben v. Raumer⁵⁾ und Klassert⁶⁾ ebenfalls bei erhitzten Naturhonigen einen positiven Ausfall der Reaktion beobachtet und darauf hingewiesen, daß es namentlich die ausländischen, meist einer Erhitzung unterworfenen Honige sind, welche die Fiehesche Reaktion zu geben vermögen⁷⁾. Auch heben die vorhin erwähnten amtlichen Vorschriften ausdrücklich hervor, daß schwache, bald verblassende Orange- bis Rosafärbungen auch durch ein Erhitzen des Honigs verursacht sein können. Es rührt dieses Verhalten erhitzter Naturhonige daher, daß unter solchen Bedingungen, entgegen der Angabe von Utz⁸⁾, auch organische, im Honig vorkommende Säuren⁹⁾ Oxymethylfurfurol abzuspalten vermögen und damit die Reaktion veranlassen können, weshalb auch

¹⁾ Drawe, Zeitsch. f. öffentl. Chem. 14 (1908) 352; siehe auch Zeitsch. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 16 (1908) 517, 17 (1909) I, 472.

²⁾ Reinsch, Ber. d. chem. Untersuchungsamtes Altona (1908) 25; Ref. in Zeitsch. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 17 (1909) I, 646.

³⁾ In einer späteren Publikation [Ber. d. chem. Untersuchungsamtes Altona (1909) 25] spricht sich Reinsch für die Zuverlässigkeit bei starkem Ausfall und bleibender Kirschrothfärbung aus, ein Kriterium, das auch v. Raumer, Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 20 (1910) 588, Reinhardt, Ebenda 20 (1910) 113 und Lühlig u. Scholz, Ebenda 21 (1911) 722, verlangen.

⁴⁾ Riechen u. Fiehe, Chem.-Ztg. 32 (1908) 1090; Zeitsch. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 17 (1909) I, 646.

⁵⁾ v. Raumer, Zeitsch. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 16 (1908) 517; 17 (1909) 115, Zeitsch. f. öffentl. Chem. 14 (1908) 126.

⁶⁾ Klassert, Zeitsch. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 17 (1909) 126.

⁷⁾ Im allgemeinen sind die ausländischen Honige von geringerer Qualität.

⁸⁾ Utz, Zeitsch. f. angew. Chem. 21 (1908) 2315.

⁹⁾ Die Oxalsäure kommt der Salzsäure in ihrer Wirkung am nächsten.

Lührig und Scholz¹⁾ angegeben, daß der Nachweis eines Invertzuckerzusatzes zum Honig nach dieser Methode allein nicht hinreichend ist. Es ist denn auch von Jägerschmidt (loc. cit.) als zuverlässiger die violettrote oder karmoisinrote Färbung vorgeschlagen worden, welche das Azetonextrakt eines Kunsthonigs²⁾ mit konzentrierter Salzsäure gibt³⁾, und Feder⁴⁾ hat zum gleichen Zweck die analoge Reaktion von Brown⁵⁾ empfohlen, welche auf einer Himbeerfärbung von zugesetztem Anilin in Gegenwart von 25%iger Salzsäure beruht. Da aber der Träger der genannten Reaktion der nämliche ist, der die Reaktion von Fiehe veranlaßt⁶⁾, so kann hier ebensowenig wie bei dem Ersatz des Resorzins durch Sesamöl⁷⁾, wo die Gegenwart des Oxymethylfurfurols eine starke Rotfärbung bedingt, von einer Verbesserung des Nachweises selbst gesprochen werden, sondern nur von einer Herabsetzung der Empfindlichkeit, die einen schwachen Ausfall der Beobachtung entzieht. Nicht dem Nachweis des Oxymethylfurfurols als solchem haftet irgendwelche Unsicherheit an, sondern die Bedingungen, unter denen Invertzucker, bzw. die für die Bildung des Oxymethylfurfurols vornehmlich in Betracht fallende Lavalulose, die betreffende Umwandlung erleidet, können bei der Herstellung von Kunsthonig und beim Erhitzen von Naturhonig nicht scharf voneinander abgegrenzt werden. Alle diese Reaktionen könnten an Zuver-

¹⁾ Lührig, Pharm. Zentralh. 50 (1909) 855, 605; Lührig u. Scholz, Jahresber. d. chem. Untersuchungsamtes der Stadt Breslau (1908) 87; Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 21 (1911) 721.

²⁾ Wie auch Bremer und Spönnagel, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 17 (1909) 664, bestätigen konnten, zeigen Naturhonige unter gleichen Bedingungen meist ein bernsteingelbes Aussehen.

³⁾ Das Azetonextrakt wird in gleicher Weise gewonnen wie das Aetherextrakt und 2—3 ccm des Auszugs mit der gleichen Menge konzentrierter Salzsäure versetzt.

⁴⁾ Feder, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 22 (1911) 412

⁵⁾ Brown, Zeitschr. d. Zuckerind. 45 (1908) 751; Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 17 (1909) 409; über die Ausführung siehe auch Witte, S. 242, Fußnote 4

⁶⁾ van Ekenstein u. Blankema, Ber. d. chem. Ges. (1910) 2355, haben festgestellt, daß das Oxymethylfurfuröl für die folgenden Farbenreaktionen verantwortlich zu machen ist: Seliwanowsche Reaktion, Fiehesche Reaktion, Jägerschmidtsche Reaktion, Ihl-Pechmannsche Reaktion, Sesamölreaktion sowie für die Reaktionen von Molisch-v. Udránszky (Naphtol) und von Liebermann. Der Träger all dieser Reaktionen entsteht hierbei als Zwischenprodukt der Umwandlung zur Lavalulose.

⁷⁾ v. Raumer, loc. cit. Fußnote 5, S. 240

lässigkeit gewinnen, wenn sie nur im Zusammenhang mit einer Säurebestimmung im Honig ausgeführt würden. Bei geringer Azidität einer zur Untersuchung gelangenden Probe käme einem positiven Ausfall der Reaktion größere Beweiskraft zu als bei säurereichen Honigen. Doch ist natürlich ohne Kenntnis der Erhitzungsdauer und des Grades der Erhitzung damit nur ein Anhaltspunkt mehr gegeben, denn die Menge der katalysierenden H^+ -Ionen ist nicht das allein entscheidende. Von einem irgendwie sicheren Schluß kann keine Rede sein, da ein wenig azider Honig bei lange währendender und starker Erhitzung ebensoviel und mehr ω -Oxymethylfurfural zu bilden vermag wie ein säurereicher Honig unter ungünstigeren Verhältnissen.

Doch wenn auch die Fiehesche Reaktion aus den angegebenen Gründen zur Unterscheidung von Natur- und Kunsthonig nur mit Vorsicht und im Zusammenhang mit anderen Verdachtsmomenten verwertet werden soll, so stellt sie nichtsdestoweniger eine sehr wertvolle Qualitätsprüfung dar, indem sie eine scharfe Grenze zwischen den Naturhonigen selber zieht¹⁾, die sie in vollwertige nicht erhitzte und in durch Erhitzen minderwertig gewordene²⁾, den Kunsthonigen nahestehende Ware zu scheiden gestattet³⁾. Die für den Honig geltenden, in der Eigenart dieses Materials allein begründeten, Einschränkungen besitzen dementsprechend für andere Anwendungen der Fieheschen Reaktion keine Gültigkeit. So eignet sich dieselbe in der von Fiehe⁴⁾ angegebenen Form vorzüglich für den Nachweis von Invertzucker neben widerstandsfähigen Zuckern.

Auch der Rohrzucker ist vermoge seiner leichten Ueberführbarkeit in Invertzucker befähigt, die Oxymethylfurfuralreaktion zu geben, und Fiehe hat sich denn auch dieses Verhaltens des Rohrzuckers

¹⁾ Vgl. auch Quantin, Ann. Chim. anal. appl. 15 (1910) 299.

²⁾ So büßt der Honig durch das Erhitzen seinen in hygienischen Hinsicht wertvollen Fermentgehalt ein.

³⁾ Vgl. Keiser, loc. cit. im vorigen; siehe auch Ref. in Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 18 (1909) 331.

⁴⁾ Siehe über weitere Nachprüfungen der Fieheschen Reaktion: Behre, Pharm. Zentralb. 50 (1909) 175, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 18 (1909) II, 332; Neuhoß, Ber. d. Untersuchungsamtes Dortmund (1908) 11; Zeitschrift f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 18 (1909) II, 332, Kreis, Ber. d. kantonalen chemischen Laboratoriums Basel-Stadt (1908) 24; Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 18 (1909) II, 432; Benz, Ber. d. Untersuchungsamtes Heilbronn (1908) 19; Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 18 (1909) II, 432; Witte, Ebenda 18 (1909) II, 625, 21 (1911) 311; E. Baier, Jahresber. d. Nahrungsmitteluntersuchungsamtes d. Landwirtschaftskammer f. Brandenburg (1908) 22; M. Nyman u. A. Wichmann, Pharm. Zentralb. 51 (1910) 815.

zur raschen Erkennung neben anderen Zuckern bedient. Um geringe Mengen Rohrzucker in Milch nachzuweisen, schlägt er vor, 10 ccm Milch mit einigen Tropfen Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure 15—20 Minuten auf dem Wasserbad zu erwärmen und das filtrierte Reaktionsgemisch auszuäthern. War Rohrzucker zugegen, so gibt der Verdunstungsrückstand der ätherischen Lösung die Resorzinsalzsäurereaktion. Gerade dieses Beispiel, bei welchem das Oxymethylfurfurol erst im Verlauf der Reaktion selbst gebildet wird, zeigt, daß die Fiehesche Reaktion im Grunde auf nichts anderes herausläuft als auf einen Lävulosenachweis nach dem Prinzip der Reaktion von Seliwanow.

Im eigentlichen Anwendungsbereich der Reaktion von Fiehe, bei der Honiganalyse, fällt jedoch die Bildungsphase des ω -Oxymethylfurfurols nicht in die Reaktion selbst hinein, besteht doch ihr Wesen gerade darin, vorgebildetes Oxymethylfurfurol neben unverändertem Invertzucker durch die schon in der Kälte verlaufende Kondensation mit Resorzin unter dem katalytischen Einfluß der Salzsäure zu erkennen. Die Reaktion von Seliwanow schließt demgegenüber auch die Bildung des ω -Oxymethylfurfurols unter dem katalytischen Einfluß der Salzsäure mit ein.

Für diese Reaktion sind schon im vorigen (S 153) eine Reihe von Vorschriften angeführt worden, die meist den Zweck verfolgen, solche Bedingungen im Reaktionsgemisch zu schaffen, unter denen die Glukose, welche im Gewöhnlichen ebenfalls, wenngleich weit langsamer, unter Rotfärbung mit der Resorzinsalzsäure reagiert, die Seliwanowsche Reaktion nicht in merklicher Weise zu geben vermag. Zur Ergänzung des dort Gesagten sei nur noch erwähnt, daß man das Resorzin auch vor dem Zusatz in reiner Salzsäure lösen kann, wie dies Sahli in seinem Lehrbuch der klinischen Untersuchungsmethoden empfiehlt, doch sollte dies nur kurze Zeit vor der Ausführung der Probe geschehen, da sich unter dem Einfluß der Salzsäure schon aus dem Resorzin allein, wie dies an den nach Vorschrift bereiteten, fertigen Resorzinsalzsäurereagenzien immer nach einiger Zeit konstatiert werden kann, ein roter Farbstoff — vielleicht verwandt einem von der Verfasserin bei der Chlorzinkschmelze des Resorzins erhaltenen Farbstoff¹⁾ — bildet. In welcher Form man aber auch die Seliwanowsche Reaktion ausführt, sie ist um so beweis-

¹⁾ Vgl. auch das Resazetm von Nencki u. Sieber, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 23 (1881) 541; Bülow, Ber. d. chem. Ges. 36 (1903) 730, 37 (1904) 854.

kräftiger für das Vorhandensein von Fruktose, je früher sie mit ausgesprochener Rotfärbung auftritt, sie wird dagegen um so dubiöser, je intensiver die zu ihrem Auftreten erforderliche Hitzewirkung ist.

III. Reaktionen mit freiem Furfurol.

Im Gegensatz zu den bisher besprochenen Reaktionen, die einen komplizierten Spaltungs- und Kondensationsvorgang unter Farbstoffbildung darstellen, kommt hier nur die zweite Phase, die Farbenreaktion selbst in Betracht. Dadurch, daß die zur Furfurolbildung führende Spaltungsphase und hierbei verlaufende störende Nebenreaktionen ausgeschaltet sind, gewinnt die Farbenreaktion an Sauberkeit und Präzision. Das Reagens kann dosiert werden und beeinflusst folglich nicht in unkontrollierbarer Weise und mehr oder weniger, je nachdem es sich in größerer oder geringerer Konzentration im Verlauf der ersten Phase gebildet hat, die Intensität der Farbenreaktion. Es ist daher ohne weiteres klar, daß dem freien Furfurol in all den Fällen der Vorzug gebührt, wo dessen Verwendung überhaupt in Frage kommt, d. h. also bei jenen Reaktionen, wo das gebildete Furfurol nicht dem Untersuchungsmaterial, sondern dem Reagens entstammt.

Obschon nun bei diesen Reaktionen die Bildungsphase in Wegfall kommt und die Kondensation allein nicht oder wenigstens nicht vorwiegend in das Gebiet der Wasserstoffionenkatalyse fällt, so seien dieselben dennoch hier angeführt, um den Kontakt mit den übrigen Furfurolreaktionen nicht zu lösen.

1. Die Gallensäurereaktion.

An Stelle des Rohrzuckers verwendet v. Udránszky¹⁾ direkt das Furfurol²⁾, von dessen 1%iger Lösung er 1 Tropfen zu 1 cm der wäßrigen oder alkoholischen Lösung der Substanz setzt und 1 cm konzentrierter Schwefelsäure unter Kühlung zufließen läßt. Die Empfindlichkeitsgrenze beträgt für Cholsäure 0,033 mg.

2. Die Narkotinprobe

Wie Wangerin (loc. cit.) gezeigt hat, läßt sich auch hier statt Rohrzucker Furfurol verwenden. Die Nuance ist dann nach dem Er-

¹⁾ v. Udránszky, *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 12 (1888) 372.

²⁾ Eine 0,1%ige Furfurollösung hat dieselbe Wirkung wie eine 10%ige von Rohrzucker.

wärmen dunkelblau und geht beim Stehen in Grün über. Ebenso dürfte der Ersatz des Rohrzuckers durch Furfuol von Vorteil sein bei den übrigen im vorigen angeführten Alkaloidproben.

3. Die Veratrinprobe

Ebenso empfiehlt es sich nach Laves¹⁾ bei dem Nachweis des Veratrins den Rohrzucker durch vorgebildetes Furfuol zu ersetzen. Nach Laves' Angaben werden 3—4 Tropfen einer 1%igen wäßrigen Furfuollösung mit 1 ccm konzentrierter Schwefelsäure vermischt und 3—5 Tropfen der Mischung in der Weise zum Untersuchungsmaterial gesetzt, daß dieses nur am Rand benetzt wird. Ist Veratrin zugegen, so zieht von der Substanz aus ein dunkler Streifen, der an seinem Anfang blau und blauviolett, im späteren Verlauf grün gefärbt erscheint. Beim Umrühren mit einem Glasstab färbt sich die Flüssigkeit erst dunkelgrün, dann blau und zuletzt violett.

4. Die Santoninprobe.

Ferner läßt sich Santonin²⁾ in der Weise erkennen, daß zu 2—3 Tropfen seiner alkoholischen Lösung 1—2 Tropfen 2%ige alkoholische Furfuollösung und 2 ccm konzentrierte Schwefelsäure gesetzt werden. Beim Erwärmen entsteht zunächst eine intensive purpurrote Nuance, die durch weiteres Erwärmen sukzessive in Karmosinrot, Blauviolett, Dunkelblau und Schwarz übergeht.

5. Weitere Furfuolproben der Alkaloide und Glukoside.

Im Anschluß an die besprochenen Reaktionen sei ferner die Violettfärbung des Pikrotoxins und der Farbenwechsel des Piperins (grün, grünblau, indigoblau) beim Behandeln mit Furfuolschwefelsäure erwähnt³⁾.

6. Der Nachweis von Tyrosin.

v. Udránszky⁴⁾ ist es auch, der für das Tyrosin eine Nachweismethode mittels Furfuol begründet hat, indem er zu 1 ccm der wäßrigen Tyrosinlösung 1 Tropfen 0,5%iges Furfuolwasser setzt und

¹⁾ Laves, Pharm. Ztg. 37 (1892) 938

²⁾ Beckurts, Anal. Chem. f. Apotheker, Stuttgart 1908, S. 82, 229

³⁾ Siehe Autenrieth, in Abderhaldens Handb., loc. cit. 2. Teil, Bd. 5, 1912, S. 797

⁴⁾ v. Udránszky, Zeitschr. f. physiol. Chem. 12 (1888) 355

1 ccm konzentrierte Schwefelsäure zufließen läßt, wobei die Temperatur nicht über 50° steigen darf. Eine rosenrote Färbung verrät die Gegenwart von Tyrosin.

7. Die Baudouinsche Reaktion in der Modifikation von Villavecchia und Fabris¹⁾.

Auch die Reaktion von Baudouin kann anstatt mit Zucker, bzw. mit dem daraus abgespaltenen ω -Oxymethylfurfurol mit Furfurol selbst ausgeführt werden. Man schüttelt 10 ccm des zu prüfenden Oeles mit 0,1 ccm einer 2%igen alkoholischen Furfurolösung und 10 ccm konzentrierter Salzsäure (1,19) während einer halben Minute. Die am Boden sich abscheidende Salzsäure zeigt bei positivem Ausfall der Reaktion ausgesprochen karmoisinrote Färbung.

Man kann auch die nämliche Menge der angegebenen Furfurolösung mit 10 ccm Öl und 1 ccm der konzentrierten Salzsäure schütteln und danach 10 ccm Chloroform hinzufügen. Es kommt dann die karmoisinrot gefärbte Salzsäure an der Oberfläche zur Ausscheidung²⁾. Die Vorschriften müssen streng eingehalten werden, da unter andern Bedingungen Furfurol mit Salzsäure allein Rotfärbung geben kann, wie Kerp³⁾ und Soltsien⁴⁾ gezeigt haben. Auch auf Fehler-

¹⁾ Villavecchia u. Fabris, Ann. del Laborat. Chm. delle Gabelle 3 (1898) 18, Zeitschr. f. angew. Chem. 6 (1898) 505; siehe auch Morpuigo, Chem.-Ztg., Rep. 17 (1898) 805 und die Vorschrift in der Verordnung des Bundesrats vom 27. August 1897 sowie die amtliche Anweisung vom 1. April 1898 zum Gesetz betreffend den Verkehr mit Butter usw. vom 15. Juni 1897, sowie die Literaturangaben in Teichert, Untersuchung der Milch- und Molkeerzeugnisse, in der Sammlung: Die chemische Analyse, Stuttgart 1909, S. 259.

²⁾ Ueber eine Modifikation bei Gegenwart von Farbstoffen siehe Teichert, loc. cit. vorige Fußnote, S. 259; Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wacharten, Berlin 1908, S. 746, doch machen Benedikt-Ulzer auf die gegen die Methode der Salzsäureextraktion störender Farbstoffe von Soltsien, Zeitschr. f. öff. Chem. 3 (1897) 494; Pharm.-Ztg. 43 (1898) 135, 48 (1903) 524; Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. (1904) 422; Siegfeld, Milch-Ztg. 28 (1899) 248, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 3 (1900) 112 und Fendler, Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. 12 (1905) 10, erhobenen Bedenken aufmerksam, die darauf hinauslaufen, daß bei einer für die Eliminierung der störenden Farbstoffe hinreichend häufigen Salzsäureextraktion auch der Träger der Reaktion eliminiert wurde. Auch die von Wanter, Bull. assoc. Belgique chim. 13 (1899) 404, empfohlene Entfärbung durch Tierkohle stößt nach Bömer, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 2 (1899) 708, auf Schwierigkeiten, da die Tierkohle den Träger der Reaktion an sich reißt.

³⁾ Kerp, Arbeiten a. d. kaiserl. Gesundheitsamte Berlin 15 (1897) 284.

⁴⁾ Soltsien, Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. 13 (1906) 7.

quellen anderer Art ist hingewiesen worden. So sollen Olivenöle bestimmter Herkunft¹⁾ bei der Baudouinschen Reaktion Rosafärbung zeigen²⁾ (nach Hoton³⁾ allerdings so schwach und nur in vereinzelt Fällen, daß Irrtümer nicht zu befürchten sind). Da die freien Fettsäuren keinen positiven Ausfall veranlassen, so hat Milliau⁴⁾ empfohlen, die Baudouinsche Probe nicht an den Ölen selbst, sondern an den daraus isolierten, bei 105° getrockneten Fettsäuren auszuführen. Unter 1% liegende Mengen Sesamöl können sich jedoch nach Soltsien⁵⁾ bei dieser Modifikation, die Tortelli und Ruggeri⁶⁾ durch eine Beschränkung des Nachweises auf den Anteil flüssiger Fettsäuren noch enger umgrenzen möchten, dem Nachweis entziehen. Auch Vorschläge anderer Art, wie der Ersatz des Furfurols durch Furfuramid⁷⁾ bei Ausführung der Baudouinschen Reaktion sind erhoben worden, ohne daß dieselben jedoch mit Ausnahme der verwandten Reaktion von Tocher⁸⁾ in die Praxis Eingang gefunden hätten. Utz⁹⁾ zieht dagegen die Baudouinsche Probe bei dem Nachweis von Sesamöl in Gemischen den Reaktionen von Guarneri¹⁰⁾ und Soltsien (loc. cit.) vor.

8. *Der Nachweis des Harnstoffs nach Schiff*¹¹⁾.

Danach wird dem zu untersuchenden Kriställchen¹²⁾ ein Tropfen einer nahezu konzentrierten Lösung von Furfurol im Wasser zugesetzt

¹⁾ Olivenole von Algien, Tunis, Italien und Dalmatien

²⁾ Siehe darüber Domergue, Chem.-Ztg., Rep. 15 (1891) 15; Barker, Die Seifen-, Öl- und Fettindustrie 2, 531 u. a. m.

³⁾ Hoton, Ann. des falsific. 1 (1908) 65.

⁴⁾ Milliau, Compt. rend. 106 (1888) 550.

⁵⁾ Soltsien, Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. 8 (1901) 202.

⁶⁾ Tortelli u. Ruggeri, Gazz. chim. ital. 28 (1898) II, 1.

⁷⁾ Sohn, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 2 (1899) 146.

⁸⁾ Siehe über die Reaktion von Tocher, Chem.-Ztg., Rep. 15 (1891) 33, 54 und die Vorschläge von Breinl, Chem.-Ztg. 23 (1899) 647 und van Eecke, Pharm. Weekblad 44 (1907) 1282, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 18 (1909) 481, Phenolaldehyde an Stelle des Furfurols zu verwenden, sowie über die Reaktion von Bellier, Ann. Chim. anal. appl. 4 (1899) 217; Lalande u. Tambon, Journ. Pharm. Chim. 23 (1891) 284, das letzte Kapitel des vorliegenden Bandes, S. 566, 570, 571. Siehe daselbst auch die Arbeiten von Kreis und Ditz über die Bishop-Kreissche Reaktion, S. 565—567. Vgl. auch S. 227—229.

⁹⁾ Utz, Chem. Revue üb. d. Fett- u. Harzind. 18 (1911) 292.

¹⁰⁾ Guarneri, Ref. im Chem. Zentralbl. 1909 II, 896.

¹¹⁾ Schiff, Ber. d. chem. Ges. 10 (1877) 778.

¹²⁾ Ungefähr von der Größe eines Stecknadelknopfes.

und unmittelbar darauf ein Tropfen Salzsäure (spez. Gew. 1,10). Liegt Harnstoff vor, so beobachtet man einen raschen Farbwechsel von Gelb über Grün und Blau zu Violett, und in einigen Minuten tritt ein prächtiges Purpurviolett auf. Man kann auch eine Harnstofflösung in drei Teilen konzentrierter Furfurollösung herstellen und mit einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure versetzen. Unter Erwärmen der Flüssigkeit geht die Kondensation vonstatten, die sich durch die intensive Purpurviolett-färbung ¹⁾ verrät; auch erstarrt hierauf das Ganze zu einer braunschwarzen Masse ²⁾.

Die Ermittlung des Furfurols.

Im Anschluß an die genannten Reaktionen, bei denen das Furfural als Reagens fungierte, sei auch der umgekehrte Fall berührt, wo das Furfural durch eine seiner typischen Reaktionen nachgewiesen wird. Eng an das letztewähnte Beispiel schließt sich die Prüfung auf Furfural mittels Anilin oder Anilinzetat in salzsaurer Lösung an. Die letztere Prüfung wurde schon bei der Bestimmung der Pentosen und im Anschluß an die Fiehesche Reaktion erwähnt. Für die Prüfung mittels freiem Anilin wird bei der Ermittlung von Furfural z. B. in Spiritus oder Brantwein so verfahren ³⁾, daß 10 ccm der zu untersuchenden Flüssigkeit mit 10 Tropfen Anilinöl und 2—3 Tropfen Salzsäure versetzt werden. Ist Furfural zugegen, so tritt eine rosenrote Färbung auf. Ferner ist für den Nachweis des Furfurols die Reaktion mit α -Naphthol durch v. Udránszky ⁴⁾ empfohlen worden. Handelt es sich um den Nachweis von Furfural in Spiritus, so wird ein Körnchen α -Naphthol in 1 ccm Alkohol oder Wasser gelöst oder suspendiert, mit dem zu untersuchenden Brantwein gemischt und vorsichtig mit konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet. Nur 0,000004 g Furfural reichen hin, um einen doppelten Farbenring (oben violett, unten grün) in der Berührungszone zu erzeugen.

¹⁾ Die so gefärbte Flüssigkeit besitzt einen charakteristischen Absorptionsschleifen bei D [v. Udránszky, Zeitschr. f. physiol. Chem. 12 (1888) 268] und einen unbeständigen bei F [Krukenberg, Verhandl. d. Würzburger physik.-med. Ges. [N. F.] 18 (1884) 199].

²⁾ Siehe Neubauer u. Vogel, Analyse des Harns (loc. cit.), S. 181.

³⁾ Zitiert nach König, Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe, 4. Aufl. 1911, S. 824.

⁴⁾ v. Udránszky, loc. cit. Fußnote 1, diese Seite.

IV. Reaktionen mit anderen Aldehyden.

Wie das Furfurol mit verschiedenen Substanzen in Gegenwart von Sauren Kondensationen eingehen kann, so vermögen dies auch andere Aldehyde.

Doch haben diese Reaktionen, zu denen außerordentlich wichtige Proben, wie diejenige von Kreis, auf eine spätere Art des Vorkommens im letzten Kapitel ihre Stellung gefunden, da meist hochkonzentrierte Säuren zum Zustandekommen der Reaktion erforderlich sind, so daß die Annahme gerechtfertigt erscheint, daß die Säuren hier ihren kondensierenden Einfluß nicht den H⁺-Ionen verdanken

Weitere Reaktionsbeschleunigungen durch Säuren.

Mit den genannten Reaktionen, bei welchen es sich neben der Wasserstoffionenwirkung wohl fast in allen Fällen, je nach der Konzentration bald mehr, bald weniger, noch um andere Einflüsse der zugesetzten Säure handelt, ist jedoch die Zahl der analytischen Anwendungen von Reaktionsbeschleunigungen durch Säuren noch nicht erschöpft. Das Alkaloid Kolchizin läßt sich durch Kochen mit verdünnten Säuren in das kristallisierbare Kolchizin überführen¹⁾. Ehrlich²⁾ hat des weiteren gezeigt, daß eine Chloroformlösung von Bilirubin mit 1—2 Volumen viel Salzsäure enthaltender 0,1%iger Diazobenzolsulfosäurelösung³⁾ einen Farbumschlag von Gelb zu Rot erkennen läßt. Durch tropfenweisen Zusatz von konzentrierter Salzsäure geht die Färbung über Violett in ein intensives, haltbares Blau über⁴⁾. Liegt als Untersuchungsobjekt Harn vor, so wird die Ehrlichsche Probe auf den genannten Gallenfarbstoff in der Weise ausgeführt, daß man den Harn mit 1 Volumen 30%iger Essigsäure und danach tropfenweise mit 0,1%iger Säurelösung⁵⁾ versetzt. Ist Bilirubin zugegen, so nimmt der Harn nach dem Zusatz von viel Eisessig oder beim Kochen eine violette Färbung an⁶⁾.

¹⁾ Classen, loc. cit. S. 275.

²⁾ Ehrlich, Zentralbl. f. klin. Medizin 4 (1888) 721 vgl. ferner Wien. klin. Wochenschr. 8 (1898) 178.

³⁾ Man muß Alkohol bis zur völligen Homogenität der Mischung zusetzen.

⁴⁾ Vgl. über das Wesen der Ehrlichschen Aldehydkondensation mit Pyriolen in Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure H. Fischer u. Meyer-Betz, Zeitschr. f. physiol. Chem. 75 (1911) 282, 76 (1911) 380

⁵⁾ Darstellung des Reagens: 1 g Sulfanilsäure wird in wäßriger Lösung mit 15 ccm Salzsäure und 0,1 g Natriumnitrit versetzt, worauf man auf 1 Liter verdünnt

⁶⁾ Siehe Neubauer u. Vogel, loc. cit. S. 316, 324.

Ob auch beim Zustandekommen der gewöhnlichen Gmelinschen Gallenfarbstoffreaktion mit ihren charakteristischen gelben, grünen und violetten Ringen beim Unterschneiden des Hains mit Salpetersäure neben der oxydativen eine katalytische Säurewirkung beteiligt ist, kann nicht gesagt werden.

Durch Schwefelsäure wird ferner die Beschleunigung erhöht, welche die analytisch wichtige Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Jodwasserstoff durch Molybdän- und Wolframsäure¹⁾ erfährt, und in gleichem Sinne wirkt ein Säurezusatz auf die unkatalysierte Reaktion, während die Eisensulfatkatalyse der Wasserstoffperoxyd-Jodwasserstoff-Reaktion durch Schwefelsäure verzögert²⁾ wird³⁾. Auch sei die von Schönbein⁴⁾ gefundene Empfindlichkeitserhöhung des Jodkaliumkleisters in Gegenwart von Schwefelsäure bei seiner Nitritnachweismethode⁵⁾ erwähnt. Ein Zusatz von Essigsäure⁶⁾ vermag des weiteren eine erhebliche Empfindlichkeitssteigerung des Wasserstoffperoxydnachweises mittels Bleiessig und Jodkalium zu bewirken⁷⁾. Ferner sei erwähnt, daß die Rotfärbung von Jodkalium in einer Platidlösung, welche Field⁸⁾ als sehr empfindliche Nachweismethode für Pla-

¹⁾ Vanadin- und Uransalze verhalten sich analog.

²⁾ Nach Brode, Zeitschr. f. physik. Chem. 37 (1901) 257, beruht die hemmende Wirkung der Schwefelsäure darauf, daß das Sulfation die Dissoziation des Eisensulfats zurückdrängt, denn es läßt sich ein Teil der Schwefelsäure durch Natriumsulfat ersetzen, ohne daß die Intensität der Hemmung dadurch verändert wird.

³⁾ Siehe Birckenbach, loc. cit. S. 56, 57.

⁴⁾ Schönbein, Zeitschr. f. anal. Chem. 9 (1870) 13.

⁵⁾ Schönbein, loc. cit. vorige Fußnote, zeigte, daß salpetrige Säure und Untersalpetersäure ein weit stärkeres Oxydationsvermögen besitzen als Salpetersäure, was wohl mit einer Peroxydbildung bei den niedrigeren Oxydstufen in Zusammenhang zu bringen ist. So erlangt Salpetersäure, die für sich allein Jodkaliumstärke nicht sofort zu bläuen vermag, diese Fähigkeit im höchsten Maße, sobald die Flüssigkeit mit einem reduzierenden Zink- oder Kadmiumstäbchen umgerührt oder mit Schwefelsäure behandelt wird (Empfindlichkeit des Nitritnachweises $1/10000$ ohne Schwefelsäure, $1/100000$ — $1/1000000$ mit Schwefelsäure).

⁶⁾ Essigsäure spielt auch eine Rolle bei dem folgenden Nachweis von Blut im Harn: Man übergießt 15 Tropfen einer Lösung von einer Messerspitze Benzidin in 2 ccm Eisessig mit 2—3 ccm einer 3%igen Wasserstoffperoxydlösung und einigen Tropfen des aufgekochten Harns. Ist Blut zugegen, so nimmt die Flüssigkeit eine grunblaue Färbung an. [Siehe Beckurts, Anal. Chem. f. Apotheker, Stuttgart 1908, S. 255. Siehe auch die auf demselben Prinzip beruhende Vorschrift von Schumm u. Westphal, Zeitschr. f. physiol. Chem. 46 (1905) 510.]

⁷⁾ Birckenbach, loc. cit. S. 63, 64.

⁸⁾ Field, Chem. News 43 (1881) 75.

tin¹⁾ benutzt hat²⁾, durch Säuren beschleunigt wird, und zwar gibt Field zu der Platin-Jodkaliumlösung 2 Tropfen Schwefelsäure.

* *

Von weiteren hierbei gehörigen Wirkungen der Wasserstoffionen, welche für die analytische Chemie in Betracht kommen, seien die Löslichkeitsbeeinflussungen durch Säuren genannt, so die eine Analogie mit den Ditzschen Persulfatversuchen (siehe S. 576—580) nahelegende Begünstigung, welche die Löslichkeit des Goldes durch Perhaloide, Peroxyde und andere Stoffe in Gegenwart von Schwefelsäure wie auch von Phosphorsäure erfährt³⁾ und die Begünstigung der Ausfällung des Harnweißes durch geringe Säuremengen bei der einfachen Kochprobe⁴⁾ und durch erheblichere Säurekonzentrationen bei der Ausfällung mittels Salpetersäure bei dem Eiweißnachweis von Heller, eine Reaktion, auf der auch die Roberts-Stolnikowsche Eiweißbestimmung basiert. Es verdient diese quantitative Eiweißbestimmungsmethode vom reaktionskinetischen Standpunkt besonderes Interesse, da sie die Geschwindigkeit des Reaktionsverlaufs in ihrer Abhängigkeit vom Ausgangsmaterial als Grundlage besitzt. Als willkürlich festgesetzte Einheit dient die Eiweißkonzentration von 0,033. Ein Harn, dessen Eiweißgehalt diesem Wert entspricht, bedingt bei der sorgfältigen Schichtung über Salpetersäure das Auftreten einer Trübung in der Berührungszone nach 2 $\frac{1}{4}$ —3 Minuten. Man stellt nun den Verdünnungsgrad fest, den man einem Harn erteilen kann, bis die Fällungsreaktion erst nach der vorgeschriebenen Zeit zutage tritt und berechnet hieraus den Eiweißgehalt. War eine Verdünnung auf das 10fache notwendig, so beträgt derselbe $10 \cdot 0,033 = 0,33\%$; bei einer Verdünnung auf das 30fache $30 \cdot 0,033 = 1\%$ usw. Der Methode kann bei genügendem Aufwand an Zeit und bei sorgfältiger Arbeitsweise⁵⁾ ein hoher Grad von Genauigkeit gegeben werden.

¹⁾ Die äußerste, nach mehrstündigem Stehen nachweisbare Platimmenge ist nach Field 0,0000005 g.

²⁾ Die Reaktion wird durch die folgenden mehr oder weniger starken Platingifte zerstört: Schwefelwasserstoff, Natriumsulfid, unterschwefligsaures Natrium, schweflige Säure und Sublimat.

³⁾ Zenker, The Ing and Min. Journ. 77 (1909) 968.

⁴⁾ Bei allen geringer Azidität kommt es nicht selten vor, daß auch in eiweißhaltigem Harn keine Trübung beim Kochen entsteht. Ein Zusatz von zuviel Essigsäure bewirkt jedoch ebenfalls eine Lösung des Eiweißes unter Bildung von Azidalbumin (Sahli, Lehrb. d. klin. Untersuchungsmethod., 1905, S. 490, 491).

⁵⁾ Um eine scharfe Zonenreaktion zu erhalten, ist es notwendig, die Sal-

Bei der Ausfällung des Eiweißes durch Ferrozyankalium und Essigsäure¹⁾ kommt wohl der Säure in eister Linie die Aufgabe zu, die fallende Ferrozyanwasserstoffsäure in Freiheit zu setzen; ob dann diese Säure und die anderen sauren Alkaloidfallungsreagenzien, deren sich die Eiweißanalyse bedient, wie die Pikrinsäure und das als Esbachs Reagens bekannte Pikrinsäure-Zitronensäuregemisch²⁾ in ihrer Wirkung eine katalytische Komponente besitzen, ist völlig unbekannt. Endlich ist auch das Rosten des Eisens³⁾, welcher Prozeß durch Spuren von Säuren eine katalytische Beschleunigung erfährt, bei analytischen Operationen nicht ganz bedeutungslos. Die Säure wirkt nach Treadwell⁴⁾ in der Weise auf das Metall, daß sich erst unter Wasserstoffentwicklung Ferrosalz bildet, auf welches Wasser und Sauerstoff unter Abscheidung von Ferrihydroxyd und Regenerierung der ursprünglichen Säuremenge einwirken, welche nun mit neuen Mengen Metall reagiert. Die in analytischer Hinsicht außerordentlich wichtige Beobachtung von Ditz und Margosches über den Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration bei der Bestimmung von Jod, Brom und Chlor sowie der Chloratbestimmung könnten hier ebenfalls angereicht werden, doch rechtfertigt die Eigenart der in Frage kommenden Erscheinung eher eine Besprechung derselben im letzten Kapitel des vorliegenden Bandes.

Nicht katalytischer Natur sind aller Wahrscheinlichkeit nach die Begünstigungen von Reduktionsprozessen, bei denen ein Metall beteiligt ist, durch Säuren, so z. B. die Begünstigung der Niederschlagung von metallischem Kupfer aus Kupfersalzlösungen durch Eisen in Gegenpetersäure mittels einer Pipette ohne Benetzung der Wände auf den Grund eines trockenen Reagenzglases zu bringen und hierauf durch eine zweite, bis nahe an das Niveau der Salpetersäure geführte Pipette den Harn vorsichtig über die Salpetersäure zu schichten.

¹⁾ Nach Sahli, loc. cit. vorige Fußnote, S. 498, wird der Harn, nachdem er stark mit Essigsäure angesäuert ist, mit einer Ferrozyankaliumlösung (1:10) versetzt, worauf bei Vorhandensein von Eiweiß eine Trübung erscheint oder Flocken ausgeschieden werden. Nach Mehu, zitiert nach Classen, Handb. d. anal. Chem., Qualitative Analyse, Stuttgart 1906, S. 324, tritt die Reaktion noch in 15 000facher Verdünnung ein und gehört, wie Sahli (loc. cit.) sich ausdrückt, „zu den zuverlässigsten, die es gibt“.

²⁾ 10 g Pikrinsäure + 20 g Zitronensäure in 1 Liter Wasser gelöst.

³⁾ Wichtige Beiträge zum Kenntnis des Rostes sind Donath u. Indra, Chem.-Ztg. 35 (1911) 778, zu verdanken, welche zeigten, daß außer Eisen, Silizium, Mangan, Schwefel und Phosphor beim Rosten des Eisens in den Rost mit eingehen, eine Erscheinung, die unter den Komplex der chemischen Induktionen fallen dürfte (siehe *Allg. Test*, besonders das Kapitel: „Den katalytischen verwandte Erscheinungen“).

⁴⁾ Treadwell, Qualitative Analyse, 6. Aufl. 1908, S. 102

wart von geringen Mengen freier Säure ¹⁾, die Abscheidung von Quecksilber durch metallisches Kupfer oder Zink im angesäuerten Harn ²⁾, die Ausscheidung von Arsen aus einer salzsäuren Arseniklösung durch metallisches Kupfer ³⁾, die Fällung von Rhodium aus Rhodiumsalzen durch Zink in Gegenwart von Säuren ⁴⁾, die raschere Absetzung des Platins, welche man erzielt, wenn man bei der Aufarbeitung von Platinrückständen der Kalibestimmung mittels Aluminiumspänen Salzsäure zusetzt ⁵⁾, die Reduktion von Bleiverbindungen durch Zink oder Kad-

¹⁾ Buchka, Lehrb. d. qual. chem. Analyse, 2. Aufl. 1902, S. 94

²⁾ E. Ludwig, Wiener med. Jahrbücher (1877) 143, Zeitschr. f. anal. Chem. 17 (1878) 395, 20 (1881) 475, Med. Jahrbücher (1880) 493, Fürbinger, Berl. klin. Wochenschr. 15 (1878) 392; Paschke, Zeitschr. f. physiol. Chem. 6 (1882) 501; F. Müller, Mitteil. a. d. med. Klinik zu Würzburg 2 (1886) 358, Wolff u. Nega, Deutsche med. Wochenschr. 12 (1886) 256, 272; Zeitschr. f. anal. Chem. 26 (1887) 116; A. Wolff, Repeit. f. anal. Chem. 3 (1883); Zeitschr. f. anal. Chem. 23 (1884) 598, Almen, Ebenda 26 (1887) 669; Brasse, Compt. rend. Soc. Biol. (1887) 297, Revue Méd. 8 (1888) 325. Schillberg, Jahresberichte d. Tierchem. 1886, 222, Alt, Deutsche med. Wochenschr. (1886) 42. Winternitz, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmacol. 25 (1889) 229, hat dem Quecksilbernachweis in folgender Weise eine quantitative Gestaltung gegeben: Man läßt 500 ccm des mit mindestens 0,04 Volumen konzentrierter Salzsäure versetzten und filtrierten Harns durch Kupferdrahtnetzrollen von 80 cm Länge, die sich in 6 mm weiten Glasröhren befinden, mit einer Geschwindigkeit von 50 Tropfen pro Minute zweimal hintereinander in aufsteigender Richtung passieren. Die Rollen werden hierauf erst mit Wasser saurefrei, dann durch Alkohol und Aether gewaschen und in einem Luftstrome getrocknet. Durch Ausglühen der Rollen wird das Quecksilber ebenso wie beim qualitativen Nachweis in eine Kapillare getrieben. Zum Unterschied von den bloß qualitativen Versuchen muß jedoch bei der quantitativen Bestimmung zwischen Rollen und Kapillare eine Schicht grobes Kupferoxyd und eine Silberspirale eingeschoben werden, um flüchtige organische Substanzen zu verbrennen und das sich allenfalls entwickelnde Halogen zurückzuhalten. Am äußersten Ende ist die Kapillare, um das Entweichen von Quecksilber zu verhindern, lose mit einem Blattgoldpfropfen verschlossen. Das Bajonettröhr wird vor dem Einsetzen im Verbrennungssofen $\frac{1}{4}$ Stunde mit trockener Kohlensäure behandelt. Hiernach wird erst das Kupferoxyd und dann das Silber zum Glühen gebracht, und dann wird das Dröhrnetz von der Seite der Kapillare aus in einem schwachen Kohlensäurestrom (40 Blasen pro Minute) $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunde erhitzt. Zum Schluß wird die Kapillare abgeschnitten, durch einen Strom trockener Luft bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, gewogen, in einem Strom trockener Kohlensäure gegläht und wieder gewogen. Die Gewichts Differenz repräsentiert die Menge Quecksilber. Die Resultate stimmen nach Winternitz mit den theoretischen Werten sehr genau überein.

³⁾ Reinsch'sche Probe [Journ. f. prakt. Chem. 24 (1881) 244]. Die Graufärbung des Kupfers wird durch die Bildung von As_2Cu verursacht.

⁴⁾ Treadwell, Qualitative Analyse, 6. Aufl. 1908, S. 465.

⁵⁾ Wiley, Journ. Amer. Chem. Soc. 19 (1897) 258.

mium in Gegenwart von Salzsäure¹⁾ und die Reduktion von Chlorsilber durch Kadmium in Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure²⁾; denn in den genannten Fällen kann die Entwicklung von Wasserstoff *in statu nascendi* die Reduktionsbegünstigung bedingen.

B. Negative Katalysen.

In weit geringerer Zahl bekannt sind die negativen Wasserstoffionenkatalysen und dementsprechend beschränkt sich auch ihre analytische Anwendung auf einige wenige Fälle.

Ein solcher ist schon von Döbereiner³⁾ herangezogen worden. Auf die von ihm entdeckte fermenteschädigende Wirkung der Säuren, derzufolge die alkoholische Gärung einer Zuckerlösung durch Säuren gehemmt wird, stützt er einen Vorschlag zur Bestimmung der Essigsäure im Wein. Als Reagens würde eine gärende Zuckerlösung dienen, welche zu dem fraglichen Wein gesetzt wird. Ein Sistieren der Gärung wäre das Kriterium für den Essigsäuregehalt. Allgemeiner gefaßt hat damit Döbereiner eine Methode zur Ermittlung der freien, dissoziierten Säure im Wein in Vorschlag gebracht. Zugabe, daß es nicht ganz leicht sein würde, diese Methode zu einer praktisch sicheren und quantitativen zu gestalten, so beruht dieselbe doch gerade hier zweifellos auf einem richtigeren Prinzip als die titrimetrische Aziditätsbestimmung, bei welcher infolge der Nachdissoziation von Wasserstoffionen aus schwach dissoziierten Säuren und sauren Salzen gar nicht die aktuelle Azidität, die für die Wirkung auf die Geschmacksnerven allein in Betracht kommt, zur Bestimmung gelangt. In der Döbereinerschen Gärungsprobe ist dagegen schon die Ausmittlung der die aktuelle Azidität bestimmenden Wasserstoffionen zu Ehren gelangt, und dies zu einer Zeit, wo man von diesen selbst noch keine Ahnung hatte.

Jedenfalls ist es sehr zu bedauern, daß Döbereiners ausgezeichnete Vorschlag nicht durchgedrungen ist; denn heute, wo derselbe im Prinzip den Sieg davongetragen hat, dank den bahnbrechenden

¹⁾ de Koninek, *Lehrb. d. qual. u. quant. chem. Analyse*, Bd. 2, Berlin 1904, S. 60.

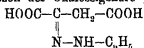
²⁾ de Koninek, *Ebenda* Bd. 2, 1904, S. 88; de Koninek bringt die Reduktionsbegünstigung durch Salzsäure und Schwefelsäure in Zusammenhang damit, daß diese Säuren gute Leiter der Elektrizität sind.

³⁾ Ein Schreiben an die Herren Kastner und Schweigger von Döbereiner, *Schweiggers Jahrbuch* 24 (1828) 412; *Allg. Tell, historische Einleitung*, S. 87.

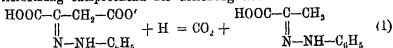
Untersuchungen von Ostwald und seinen Schülern, besitzt er praktisch keine Bedeutung mehr. Besser durchgearbeitete Methoden haben ihn den Boden entzogen. Den bei den positiven Wasserstoffionkatalysen erwähnten Verfahren der Aziditätsbestimmung, den beiden Methoden von Ostwald-Hoffmann und den Verfahren von Bredig-Fränkell ist an dieser Stelle noch eines anzureihen, welches Jones und Richardson²⁾ ausgearbeitet haben.

Die Reaktion, auf welche sich die Methode der beiden Forscher stützt und welche eine rasche und genaue Konzentrationsbestimmung der Wasserstoffionen bei 100° gestattet, ist die folgende.

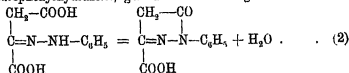
Das Phenylhydrazon der Oxalelessigsäure³⁾:



vermag zweierlei Spaltungen zu erleiden, je nachdem das dissoziierte oder das undissoziierte Molekül zerfällt. Im ersten Fall, wenn also das essigsäure Phenylhydrazon unter Bedingungen existiert, welche ihm gestatten, seinen schwachsauren Charakter zu entwickeln, findet die Zersetzung entsprechend der Gleichung statt:



Es bildet sich also aus dem dissoziierten Oxalelessigsäurephenylhydrazon Kohlensäure und das Hydrazon der Brenztraubensäure. Demgegenüber reagiert das undissoziierte Molekül unter intramolekularer Wasserabspaltung und es bildet sich das innere Anhydrid des Oxalelessigsäurephenylhydrazons, gemäß der Gleichung:



²⁾ Jones u Richardson, Cambridge Proc. II (1902) 837. Weitere Literatur über die zugrunde liegende Beobachtung ist im *Allg Teil*, S. 190, 853, zitiert. Die Reaktion findet sich als Beispiel für die Aenderung der Reaktionsbahn durch den Katalysator erwähnt.

³⁾ $\text{HOOC}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{COOH} + \text{C}_6\text{H}_5-\text{NH}-\text{NH}_2 = \text{HOOC}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} + \text{H}_2\text{O}.$



Welche von den beiden gleichzeitig vor sich gehenden Reaktionen überwiegt, ob sich also Kohlensäure oder Wasser bildet, hängt nach dem Gesagten einzig und allein vom Dissoziationszustand des reagierenden Stoffes ab. Alle Agenzien, welche die Dissoziation vermindern, vermindern in gleichem Maße auch den Zerfall nach Gleichung (1), der sich durch die Kohlensäureentwicklung kenntlich macht. Die Dissoziationsgröße wird aber nach dem Massenwirkungsgesetz wiederum bestimmt durch die Zahl der freien Wasserstoffionen, welche in der Lösung schon vorhanden sind. Gibt man also das Oxalessigsäurephenylhydrazon in eine saure Lösung hinein, so werden die Wasserstoffionen derselben, entsprechend ihrer Konzentration, das Reagens mehr oder weniger daran verhindern, Wasserstoffionen in die Flüssigkeit zu entsenden. Es wächst dadurch die Zahl der undissoziierten Moleküle des Hydrazons auf Kosten der dissoziierten und damit auch die Umsetzung nach Gleichung (2) auf Kosten der Umsetzung nach Gleichung (1). Da nun die Gleichung (1) durch die Kohlensäureentwicklung charakterisiert ist, so wird diese eine korrespondierende Verminderung erfahren. Dabei hat sich herausgestellt, daß bei Säuren gleicher Normalität¹⁾ die entwickelte Kohlensäuremenge im um-

¹⁾ Moore, Zeitschr. f. physik. Chem. 9 (1892) 827, hat das theoretisch vorauszuiehende Resultat, daß sowohl die isohydrischen Lösungen von Säuren, wie auch deren Gemische untereinander gleiche Reaktionsgeschwindigkeiten bedingen, mittels $\frac{1}{2}$ -normalen Lösungen von Salzsäure, Essigsäure und Trichloressigsäure bei der Methylazetat-katalyse verifiziert. Die gleiche Anzahl Ionen, welche ein Liter einer normalen Salzsäurelösung enthält, wird nach Bredig, Zeitschr. f. physik. Chem. 11 (1893) 829, erst von einigen Millionen Litern reinen Wassers erzielt. Vgl. hierüber auch die ausgezeichnete Untersuchung von Wijs, Zeitschr. f. physik. Chem. 12 (1898) 514, welcher die interessanten Verhältnisse bei der Methylazetat-katalyse durch Wasser allein völlig klargelegt hat. Infolge der Verseifung durch den minimalen hydrolytisch abgespaltenen Bruchteil des Wassers entsteht freie Essigsäure, deren H⁺ die freien Hydroxylionen bindet. Da nun ein Hydroxylon ca 1400mal rascher verseifend auf den Ester wirkt als ein Wasserstoffion, so nimmt zuerst mit der Zunahme der gebildeten Essigsäure die Verseifungsgeschwindigkeit ab bis zu einem Minimum, welches dann erreicht ist, wenn so viel Wasserstoffionen entstanden sind, daß alle freien Hydroxylionen des Wassers gebunden werden. Die restierende Minimalgeschwindigkeit entspricht den freien Wasserstoffionen des Wassers. Infolge der, wenn auch sehr langsamen, Esterkatalyse reichert sich nun aber die Flüssigkeit allmählich an Wasserstoffionen an, welche eine sukzessive größer und größer werdende Geschwindigkeit verursachen. Die entstandene Essigsäure beschleunigt autokatalytisch ihre Bildung aus dem Ester. Das Minimum ist demnach in dem Moment erreicht, wenn 1400 Wasserstoffionen in derselben Zeit entstehen, in der ein Hydroxylon verschwindet. Es müssen daher 1899 Wasserstoffionen zugegen sein. Die Konzen-

gekehrten Verhältnis zu deren Affinitätskonstanten steht. Ist die Wasserstoffionenkonzentration des Hydrazons zu vernachlässigen gegenüber derjenigen der zu untersuchenden Säure, so gilt für das Anwachsen des Brenztraubensäurehydrazons die Gleichung:

$$\frac{C_1}{C_2} = 1 + \alpha x,$$

worin C_1 die ursprüngliche Konzentration des Oxalesigsäurehydrazons, C_2 die Endkonzentration des Brenzweinsäurehydrazons, x die Wasserstoffionenkonzentration und α eine Konstante bedeutet¹⁾. Der Betrag der gebildeten Kohlensäure kann leicht durch die Endkonzentration des Brenztraubensäurehydrazons ausgedrückt werden, welcher er proportional ist. Experimentell wird die Kohlensäuremenge, die entsteht, wenn 1 g Oxalesigsäurehydrazon mit 100 ccm der zu untersuchenden Säurelösung auf 100° C erhitzt wird, durch Absorption in Barytwasser und Rücktitration des Ueberschusses bestimmt. Beträgt die Menge b ccm bei 0° C und 760 mm Druck, dann ist die Wasserstoffionenkonzentration in der Lösung gegeben durch die Gleichung:

$$x = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{c_1}{b} - 1 \right) = \frac{1}{50} - \left(\frac{10}{b} - 1 \right).$$

Starke der verwendeten Schwefel- säure	CO ₂ Volum	$\alpha x = \frac{c_1}{c_2} - 1$	x nach der Leitfähigkeit	α
$\frac{1}{10}$ -normal	2,42	3,13	.06	52
$\frac{1}{15}$ „	3,17	2,15	.048	50
$\frac{1}{30}$ „	4,88	1,05	.028	46
$\frac{1}{60}$ „	5,95	0,68	.018	52

Zu den analytisch in Betracht kommenden negativen Katalysen durch Säuren kann man ferner wenigstens zum Teil zählen: die Verzögerung, welche die Reduktion von Iridiumtetrachlorid durch Oxalsäure, Ameisensäure, Ferrosulfat, Zinnchlorür, Hydroxylamin und Zink durch die Gegenwart von viel Mineralsäure erfährt²⁾; die

tration der Hydroxylionen ist also nur $\frac{1}{4400}$ von derjenigen der Essigsäure. Die Anfangsgeschwindigkeit ist 18,6mal größer als die Minimalgeschwindigkeit

¹⁾ Die Bedeutung der Konstante haben Jones u. Richardson in folgender Stelle umschrieben: „ α is equal to the velocity constant of the reaction (2) divided by the product of the velocity constant of the reaction (1) into the dissociation const. of Oxalacetic hydrazone.“

²⁾ Treadwell, Qualitative Analyse, 6 Aufl. 1908, S. 471.

„Löslichkeitsbeeinflussung der Niobsäure¹⁾, welche Verbindung in kochender Salzsäure nur in geringem Grade in Lösung geht, während sich nach Abgießen der Säure der Rückstand ohne Schwierigkeit in Wasser lösen läßt²⁾; die Nichtfällbarkeit des Tellurs in stark salzsaurer Lösung³⁾ durch schweflige Säure⁴⁾; die Verhinderung der vollständigen Abscheidung der Aepfelsäure und Oxalsäure durch Kalkwasser in Gegenwart von Zitronensäure⁵⁾ und die mannigfachen im letzten Kapitel des speziellen Teiles besprochenen Hemmungen durch Weinsäure und auch andere organische Säuren; die Verhinderung der Bildung des Goldpurpurs⁶⁾ bei der Einwirkung von Zinnchlorür auf Goldlösungen, wenn zuviel Säure zugegen ist; die Hinderung der Abscheidung des Ammoniumphosphomolybdates bei der H_3PO_4 -Bestimmung durch viel überschüssige Säure, insbesondere Salzsäure; die Hemmung der Eisensulfatkatalyse bei der Schönbeinschen Reaktion auf Wasserstoffperoxyd mittels Jodkalium in stark saurer Lösung⁷⁾ und die zersetzungsverzögernde Wirkung, welche Mineralsäuren gegenüber dem Wasserstoffperoxyd⁸⁾ und der Oxalsäure⁹⁾ ausüben, welcher Eigentümlichkeit die Säuren ihre Anwendung als schützender Zusatz bei den genannten Substanzen verdanken.

Auch die Erscheinung, daß die Fällung der Metazinnsäure aus saurer Lösung sich um so rascher und vollständiger vollzieht, je geringer die Menge freier Säure ist¹⁰⁾, und daß Oxalsäure die Fällung der Stannilösungen durch Schwefelwasserstoff zu hemmen vermag¹¹⁾,

¹⁾ Ähnlich verhält sich die Metazinnsäure.

²⁾ Treadwell, Qualitative Analyse, 6. Aufl. 1908, S. 445.

³⁾ Aus verdünnter Salzsäurelösung vermag dagegen die schweflige Säure alles Tellur, selbst in Gegenwart von Weinsäure, auszufällen.

⁴⁾ Treadwell, Qualitative Analyse, 6. Aufl. 1908, S. 400.

⁵⁾ Classen, Handb. d. anal. Chem., Qualitative Analyse, S. 242.

⁶⁾ Goldpurpur ist ein Gemisch von fein zerteiltem Gold mit einer geringen Menge Zinndioxyd.

⁷⁾ Moritz Traube, Ber. d. chem. Ges. 17 (1884) 1062 und loc. cit. in diesem Kapitel

⁸⁾ Loc. cit. im *Allg. Teil*, S. 538, Fußnote 3

⁹⁾ Riegler, *Zeitsch. f. anal. Chem.* 35 (1896) 522, hat empfohlen, zu $\frac{1}{10}$ -normaler Oxalsäure pro Liter 50 cem konzentrierte Schwefelsäure zuzusetzen. Während wäßrige Oxalsäurelösungen nach 8 Monaten 5,7% ihres Wirkungswertes verloren hatten, blühten schwefelsäurehaltige Oxalsäurelösungen nur 0,7% ihres Wirkungswertes ein.

¹⁰⁾ de Koninck, *Lehrb. d. qual. u. quant. chem. Analyse*, Bd. 1, Berlin 1904, S. 435.

¹¹⁾ de Koninck, *Lehrb. d. qual. u. quant. chem. Analyse*, Bd. 2, Berlin 1904, S. 147.

könnte vielleicht als negative Wasserstoffionenkatalyse betrachtet werden sowie allenfalls die Tatsache, daß ein Salzsäureüberschuß die Bildung des schmutzig-dunkelbraunen Niederschlags verhindert, den Kaliumferrocyanid in Titansäurelösungen hervorruft ¹⁾.

Eine interessante, vielleicht hierher gehörige Fällungserscheinung hat Flückiger ²⁾ beobachtet. Er fand, daß die völlig klare Lösung, welche erhalten wird, wenn man eine schwach mit Schwefelsäure angesäuerte Kolchizinlösung, zu der man Quecksilberjodidjodkalium ³⁾ hinzugefügt und dann sich selbst überlassen hat ⁴⁾, sofort eine sehr reichliche Ausscheidung von hellgelben Flocken ⁵⁾ gibt, wenn eine Spur Salzsäure, Salpetersäure, Phosphorsäure oder Schwefelsäure zugegen ist. Dagegen rufen organische Säuren einen Niederschlag nicht hervor, ja, wie Versuche mit Essigsäure und Weinsäure zeigen, vermögen dieselben den Niederschlag sogar glatt zu lösen. Ebenso wie die im letzten Kapitel angeführte Gallussäurereaktion von Flückiger, deren Gegenstück die vorliegende bildet, kann man dieselbe zum Nachweis von freier Mineralsäure in organischen Säuren oder auch in anderen Produkten, welche allein eine Fällung nicht hervorrufen, wie Ferrosulfat, Arsensäure usw., benutzen. So erzeugt eine Spur Schwefelsäure im Ferrosulfat sofort die gelbe Fällung. Die Wirksamkeit von Spuren Mineralsäuren macht es jedoch unwahrscheinlich, daß hier die Wasserstoffionenkonzentration für die Erscheinung von Bedeutung ist. Eher wird man vielleicht den ungleichen Hydrolysegrad gebildeter Kolchizinsalze in Betracht ziehen können, da die Hydrolyse bei den Salzen mit organischen Säuren natürlich eine weit größere ist. Aus Analogiegründen wird man den so beschaffenen, nahezu vollständig hydrolytisch gespaltenen, hochmolekularen organischen Kolchizinsalzen den Charakter von Hydrosolen beimesen dürfen. Ein Zusatz von Wasserstoffionen, wenn auch in sehr geringer Menge, würde dann den Zustand kolloidaler Lösung, hier

¹⁾ de Koninck, Lehrb. d. qual. u. quant. chem. Analyse, Bd. 1, Berlin 1904, S. 486.

²⁾ Flückiger, N. Repert. f. Pharm. 25 (1876) 18

³⁾ 50 KJ + 13,5 HgCl₂ in 1 Liter gelöst.

⁴⁾ Im Moment des Zusatzes der Quecksilberjodidjodkaliumlösung entsteht, wie Johanson (Dragendorff, Wertbestimmung stark wirkender Drogen, St Petersburg 1874, S. 78) beobachtet hatte, ein Niederschlag, der aber nach Flückiger nur gering ist und einem Nebenalkaloid entstammt. Beim Stehen löst er sich auf (vielleicht durch die Wirkung der schwachen Kohlensäure).

⁵⁾ Flückiger nimmt in denselben Kolchizin an.

wie in anderen Fällen, auflösen und die Abscheidung des Kolchizins als Gel bewirken.

Es steht das ungleiche Verhalten von organischen und Mineralsäuren nicht ganz vereinzelt da. Hier anzuführen wäre der begünstigende, der Wirkung organischer Säuren entgegengesetzte Einfluß, den die Salzsäure bei der Rotfärbung von Rhodanidlösungen durch Eisenchlorid auszuüben vermag. Nachdem die rote Lösung durch Zusatz von Phosphorsäure, Arsensäure, Jodsaure oder Oxalsäure entfärbt worden ist, vermag Salzsäure die Färbung zu regenerieren¹⁾. Natriumazetat darf nicht zugegeben sein, da sonst an Stelle der freien Salzsäure die bedeutend schwächere Essigsäure tritt, wodurch die Reaktion aufgehoben wird²⁾. Eine offenbar verwandte, aber der äußeren Erscheinung nach entgegengesetzte Beobachtung hat auch Wolff³⁾ gemacht bei seinem Nachweis des Benzidins und Tolidins, welcher darauf beruht, daß die in 1 ccm Eisessig gelöste Substanz nach dem Verdünnen mit Wasser und der Zugabe von angeschlammtem Blei-peroxyd eine intensive Blaufärbung gibt. Auch Bromwasser gibt die nämliche Blaufärbung wie Blei-peroxyd. Diese Farbenreaktionen werden nun durch die Gegenwart verdünnter Mineralsäuren verhindert, während Zitronensäure, Weinsäure und Oxalsäure keine derartige Wirkung ausüben. Es bleibe dahingestellt, ob bei der fermentativen Bläuung des Benzidins, die ebenfalls in stark saurer Lösung ausbleibt, ähnliche

¹⁾ Classen, Handb. d. anal. Chem., Qualitative Analyse, Stuttgart 1906, S. 227, Beckurts, Anal. Chem. f. Apotheker, 2. Aufl., Stuttgart 1908, S. 36.

²⁾ Vielleicht gehört hierher auch eine Reaktion, bei der Ferrisalz als Reagens beteiligt ist. Es ist der von Lutz, Chem.-Ztg. 31 (1907) 570; Ref. Zeitschrift f. anal. Chem. 47 (1908) 317, vorgeschlagene Eisennachweis mittels Protokatechusäure

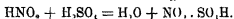


bei welchen der in schwach sauren Lösungen bläulichgrüne, in schwach alkalischen rote Farbenton verblaßt, sobald ein Ueberschuß an H- oder OH'-Ionen vorhanden ist Neutralisation vermag die Farbe jedoch zu regenerieren, eine Tatsache, die bei diesem Vorgang eine chemische Wechselwirkung mit den betreffenden Ionen wahrscheinlich macht. Die Empfindlichkeitsgrenze ist in saurer Lösung bei der Verdünnung 1:4200000, in alkalischer bei 1:10000000 erreicht, doch nur bei optimaler Ionenkonzentration, weshalb an Stelle von Alkalilauge Alkalikarbonatlösungen verwendet werden sollen.

³⁾ Wolff, Ann. Chim. anal. appl. 4 (1899) 263.

Hemmungserscheinungen im Spiele sind. Wäre dies der Fall, so mußte wohl der Angriffspunkt für die Hemmung in der Reaktion selbst und nicht im Beschleuniger des Vorgangs gesucht werden.

Den negativen Katalysen, bei denen der negative Katalysator seine Wirkung durch Bindung eines der Reagentien ausübt, kann auch die Hemmung zugerechnet werden, welche Schwefelsäure in großem Ueberschuß auf die Färbung des Bruzius durch salpetrige Säure ausübt, denn es beruht diese Hemmung auf der Ueberführung der salpetrigen Säure in Nitrosulfonsäure, gemäß der Gleichung:



Die wirksame Schwefelsäure bildet also mit der salpetrigen Säure eine im Verlauf der Reaktion nicht wieder zersetzbare Verbindung und diese letztere vermag auf Bruzin keinen Einfluß auszuüben. Die Salpetersäure tritt dagegen mit der Schwefelsäure nicht in Reaktion und man kann daher die bekannte Rotfärbung des Bruzius durch Salpetersäure zu ihrer Erkennung neben salpetriger Säure benutzen¹⁾.

Mit der Erwähnung einer den analytischen Chemiker nicht weiter interessierenden Hemmungswirkung durch geringe Salzsäure-, Schwefelsäure- und Essigsäuremengen²⁾, welche Schöttle³⁾ bei der Reaktion des Azetons⁴⁾ mit Phenylhydrazin $\text{C}_6\text{H}_5\text{—NH—NH}_2$ und Hydroxylamin NH_2OH ⁵⁾ beobachtet hat, und der von Armstrong und Worley⁶⁾ aufgefundenen Verzögerung der Salzsäureinversion des Rohrzuckers durch Buttersäure⁷⁾, kann das Kapitel als abgeschlossen betrachtet werden, welchem die Aufgabe zufiel, die Fülle von Anwendungen der positiven und negativen Wasserstoffionenkatalyse auf analytischem Gebiete darzustellen.

¹⁾ Siehe z. B. Classen, Handb. d. anal. Chem., 6. Aufl., Stuttgart 1906, S. 208; Beckurts, Anal. Chem. f. Apotheker, 2. Aufl., Stuttgart 1908, S. 358.

²⁾ In reiner Essigsäure verläuft dagegen die Reaktion rascher als in Wasser.

³⁾ Schöttle, Journ. d. physik.-chem. Ges. 43 (1911) 1190.

⁴⁾ Die Reaktion des Lutidins mit Phenylhydrazin wird dagegen durch Salzsäure beschleunigt.

⁵⁾ Kahlauge beschleunigt dagegen die Azeton-Hydroxylaminreaktion.

⁶⁾ Armstrong u. Worley, Chem. News 103 (1911) 145.

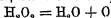
⁷⁾ Essigsäure beschleunigt demgegenüber die durch Salzsäure bedingte Rohrzuckerinversion. Die einwertigen, primären Fettalkohole verzögern, und zwar um so mehr, je geringer ihre Löslichkeit ist. Die genannten Forscher bringen diese Wirkungen mit einer Störung der Bildung der Hydratkomplexe von Hydrolyt und Katalysator in Zusammenhang.

IV. Katalyse durch Jodionen.

A. Positive Katalysen.

Nur wenig ist hier als Ergänzung demjenigen hinzuzufügen, was schon im *allgemeinen Teil* über diesen Gegenstand berichtet worden ist ¹⁾.

Eine analytische Bestimmungsmethode der Jodionen gründet sich auf deren Eigenschaft, die Wasserstoffperoxydzersetzung:



katalytisch zu beschleunigen, da die katalytische Wirkung direkt proportional der Konzentration des Jodions ist.

Die Messung der Geschwindigkeit der Reaktion erfolgt durch Messung der Bildungs- bzw. der Entwicklungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs aus der Lösung. Wie Bredig und Walton ²⁾ gezeigt haben, fällt nur dann Bildungs- und Entwicklungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs zusammen, wenn für lebhaftere Bewegung des Reaktionsgemisches Sorge getragen wird, da sich bei ruhigem Stehen die Lösung an Sauerstoff übersättigt. Bredig und Walton bedienen sich daher des nebenstehenden mit Schüttelvorrichtung versehenen Apparates (Fig. 5, S. 268).

Der Hals des Reaktionsgefäßes wird festgehalten von dem unteren, aufgeschnittenen Teil einer beweglichen Messingrohre, welche an ihrem oberen Teil mit einer Messingtange verbunden ist, die man an das Rad einer Wasserturbine koppelt. Der Reaktionskolben, welcher zur Vermehrung der Wirksamkeit des Schüttelapparates mehrere kleine Glasstäbe enthält, wird durch die mittels eines festen Gummischlauches miteinander vereinigten Kapillarrohren mit der von einem Wassermantel umgebenen Bürette verbunden. Der in einem Thermostaten von 25° befindliche Reaktionskolben besitzt ein seitliches Ansatzrohr, durch welches ein Glasstab eingeführt wird, dessen eines Ende durch einen über das Ansatzrohr gezogenen Gummischlauch festgehalten wird, während auf dem anderen, hakenförmig ausgezogenen Ende ein Fallröhrchen ruht, welches dazu bestimmt ist, die auf ihren Jodionengehalt zu untersuchende Lösung aufzunehmen. In den Kolben selbst werden 25 cem Wasserstoffperoxydlösung ³⁾ gegeben, deren Sauerstoffgehalt zuvor durch Titration mit Kaliumpermanganat ermittelt worden ist; hierauf setzt man das mit 1 cem der jodionhaltigen Flüssigkeit beschickte Fallröhrchen in den Hals des Kolbens, verbindet diesen, wie angegeben, mit dem Schüttelapparat, füllt die Bürette und das Druckrohr mit sauerstoffgesättigtem Wasser und läßt durch den Wassermantel Wasser von konstanter Temperatur fließen. Die Gummischlauch-

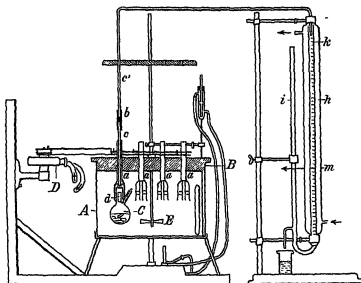
¹⁾ Vgl. *Allg. Teil*, S. 118, 143, 182, 183, 184, 222, 228.

²⁾ Bredig u. Walton, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 47 (1904) 185

³⁾ Das von Merck im Handel gebrachte reinste Präparat.

verbindung zwischen den beiden Kapillarröhrchen wird nach etwa 10 Minuten¹⁾ hergestellt. Nun bringt man das Wasser in der Burette und dem Druckrohr auf gleiches Niveau und nimmt die erste Ablesung vor. Hierauf läßt man das

Fig. 5



A - Thermostat
B - Holzener Brücke
a - Messingrohr
C - Reaktionsgefäß
D - Wasserstoffperoxyd
i - Druckrohr

c' - Kapillarrohren
k - Burette
b - Gummischlauch
d - Fallröhrchen
h - Wassermantel
m - Manometer des Wassers in k u. i

Röhrchen in den Kolben fallen und setzt den Schüttelapparat in Bewegung. Nach ca. 8 Minuten, wenn die gründliche Mischung der Lösung vollzogen ist, und die Gasentwicklung regelmäßig vonstatten geht, wird die zweite Ablesung vorgenommen und Zeit und Temperatur²⁾ notiert. Die Ablesungen werden in Intervallen wiederholt, bis ungefähr 80% des Wasserstoffperoxyds zersetzt sind.

Die Reaktion ist erster Ordnung und es gilt demnach, wie bei der Rohrzuckerinversion eingehend behandelt wurde, die Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x),$$

und nach der Integration:

¹⁾ Nach dieser Zeit hat der Kolbeninhalt die Temperatur des Thermostaten angenommen.

²⁾ Der Barometerstand muß während des Versuchs ebenfalls im Auge behalten werden.

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

K bedeutet dann a die gesamte Gasmenge (in Milligramm Sauerstoff), welche die Lösung von der Ablesung zur Zeit $t = 0$ bis zu Ende der Reaktion liefert, und x die in t Minuten entwickelte Gasmenge (in Milligramm O_2).

Enthält die Lösung einen Körper, welcher imstande ist, mit dem Jodion zu einem komplexen Ion zusammenzutreten, so ist die katalytische Wirkung der betreffenden Flüssigkeit im selben Maße gegenüber einer reinen Lösung von dissoziationsfähigem Jodid vermindert, als dieser Flüssigkeit Jodionen durch die Komplexbildung entzogen worden sind. So tritt, wie schon im Kapitel: Die negative Katalyse, erwähnt worden ist¹⁾, in einer Lösung von Jod in Jodkalium das Jod mit dem Jodion zu dem katalytisch unwirksamen Komplex J_3' zusammen, und es läßt sich dann aus der restierenden katalytischen Wirkung der Gehalt der Lösung an ungebundenem Jodkalium finden, wie dies die folgende Tabelle illustriert, in deren letzter Kolonne die von Jakowkin aus seinen Verteilungsversuchen berechneten Werte für die freien — und demnach aktiven Jodkaliummengen zum Vergleiche herangezogen sind:

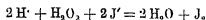
Mol KJ pro Liter	Mol J_2 pro Liter	K (gefunden)	Aktives KJ	
			nach Katalyse gefunden	nach Jakowkin berechnet
0.0813	0.0000	0.04145	—	—
1 0.0813	0.002985	0.03698	0.0279	0.0285
2 0.0813	0.00625	0.03362	0.0250	0.0251
3 0.0813	0.00840	0.03094	0.0230	0.0230
4 0.0813	0.01080	0.02701	0.0200	0.0210
5 0.0813	0.01355	0.02419	0.0180	0.0173
6 0.0813	0.01563	0.02245	0.0167	0.0169

Wie das Jod verhält sich gegenüber dem Jodion auch das Quecksilberjodid, sowie wahrscheinlich noch andere zur Komplexbildung neigende Quecksilbersalze und man kann in solchen Lösungen, wie z. B. dem Neßlerschen Reagens, ebenfalls durch die Jodionenkatalyse des Wasserstoffperoxyds Aufschluß darüber gewinnen, wieviel freies Jodkalium dasselbe enthält. Unter Umständen kann das Jodion mit Substanzen, welche selbst zu katalytischer Peroxydzersetzung befähigt sind, auch unter Bildung stärker wirksamer Komplexe reagierend, auf welcher Eigentümlichkeit die Verwendung des Jodkaliums wie auch

¹⁾ *Allg. Teil*, S. 323, 329

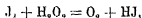
des freien Jods als Zusatz¹⁾ zu den anorganischen oder organischen²⁾ Katalysatoren, welche bei der Herstellung von Sauerstoffbildern benutzt werden, beruht.

Eine Beschränkung der Anwendbarkeit der Biedig-Walton'schen Bestimmungsmethode für Jodionen und damit direkt für alle stark dissoziierten Jodide³⁾ ist also offenbar durch den Umstand gegeben, daß die zu untersuchende Flüssigkeit frei von allen Substanzen sein muß, welche die Wasserstoffperoxydzersetzung beeinflussen, sei es, daß diese Beeinflussung in einer Beschleunigung des Wasserstoffperoxydzerfalls besteht oder in einer Bindung des katalysierenden Jodions. Zudem erfordert die Methode Neutralität⁴⁾ der Lösung, da Alkalien hemmen und Säuren den bekannten Reaktionsverlauf:



bedingen.

Die letztgenannte Reaktion kommt als Teilvorgang in Betracht bei dem von Baumann⁵⁾ benutzten Nachweis des Wasserstoffperoxyds mit Hilfe von Jod. Da das Jod in großen Quantitäten Wasserstoffperoxyd zersetzt, ohne dadurch verändert zu werden, so muß der Mechanismus der Reaktion so beschaffen sein, daß er nach Art der Katalysen durch Zwischenreaktionen das wirksame Jod regeneriert. Die Farbänderung der jodhaltigen Flüssigkeit steht im Einklang mit der Annahme von Baumann, daß zwei chemische Reaktionen miteinander abwechseln⁶⁾. Die erste Reaktion entspricht der Gleichung:



während sich im Verlauf des zweiten Teilvorgangs der gebildete

¹⁾ L. Elkan Erben, G. m. b. H. Berlin, Westend, Verfahren zur Herstellung von Sauerstoffbildern durch Katalyse von Superoxyden, Perboisaten oder dgl. D.R.P. KI 80 h Nr. 280175 vom 14. Dezember 1909.

²⁾ Von organischen Katalysatoren wird das Handelsähmoglobin zu diesem Zweck verwendet (siehe Elb, D.R.P. KI 80 h Nr. 237814 vom 21. Januar 1909).

³⁾ Bei schwach dissoziierten Jodiden, wie dem Kaliumjodid, läßt sich ebenfalls, wenn der Dissoziationsgrad bekannt ist, die Jodkonzentration finden, da die Gleichung besteht:

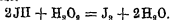
$$\frac{\text{Geschwindigkeitskonstante}}{\text{Jodidkonzentration} \cdot \text{Dissoziationsgrad}} = \text{konst.}$$

⁴⁾ Wenigstens eine annähernde Neutralität.

⁵⁾ Baumann, Zeitschr. f. angew. Chem. 4 (1891) 208.

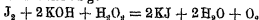
⁶⁾ Baumann hat diesen Reaktionswechsel in Gegensatz gestellt zu der Annahme einer katalytischen Reaktion, ein Gegensatz, dessen Berechtigung nicht wohl angenommen werden kann, vorausgesetzt, daß man sich nicht auf den Standpunkt stellt, daß eine Katalyse in dem Moment aufhört, eine solche zu sein, wo ihr Mechanismus erkannt ist.

Jodwasserstoff mit neuen Mengen Wasserstoffperoxyd unter Abscheidung von Jod umsetzt:



Ist die Lösung alkalisch, so entsteht, gemäß der Anschauung von Schönbein¹⁾, unterjodige Säure, welche Verbindung das Wasserstoffperoxyd unter Aufbrausen zersetzt, wobei sich die gelbe Lösung entfärbt²⁾.

Die Wasserstoffperoxydzersetzung in alkalischer Lösung nach der summarischen Gleichung:



ist zur Bestimmung des Jods in Vorschlag gebracht worden³⁾. Dieses gasometrische Verfahren, über welches de Koninck-Meineke⁴⁾ angibt, daß es „trotz der mit ihm erzielten anscheinend guten Resultate noch keinen rechten Eingang in die Laboratoriumspraxis gefunden hat“, wird in der Weise ausgeführt, daß man in den Zersetzungsraum irgendeines zu gasometrischen Zwecken geeigneten Apparates das in Jodkalium gelöste Jod bringt. Eine alkalische Wasserstoffperoxydlösung befindet sich in dem nämlichen Raum in einem kurzen Reagierzylinder. Nachdem der Apparat hergerichtet und auf Null eingestellt ist, mischt man die Flüssigkeiten durch beständiges Umschütteln (wobei ein Erwärmen mit der Hand zu vermeiden ist) und mißt den sich sofort entwickelnden Sauerstoff. Da dessen Quantität der vorhandenen Jodmenge proportional ist, so läßt sich diese letztere aus dem gefundenen Sauerstoffvolumen unter Berücksichtigung von Temperatur und Barometerstand berechnen.

Auch die jodometrische Säurebestimmung läßt sich auf Grund der angegebenen Methode in ein gasometrisches Verfahren umwandeln, was jedoch de Koninck-Meineke nicht besonders empfehlenswert erscheint⁵⁾.

Nur in losem Zusammenhang mit der analytischen Chemie steht eine interessante katalytische Beschleunigung durch Jodionen und in geringerem Maß durch Brom- und Chlorionen⁶⁾, welche Wede-

¹⁾ Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 84 (1861) 385.

²⁾ Baumann betont die Analogie dieser Reaktion mit derjenigen, auf welche Lunge seine gasvolumetrische Analyse des Chlorkalks durch Umsetzung mit Wasserstoffperoxyd stützt.

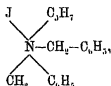
³⁾ Baumann, Zeitschr. f. angew. Chem. 4 (1891) 205, 5 (1892) 70; Marchlewski, Ebenda 4 (1891) 892, 5 (1892) 205.

⁴⁾ de Koninck-Meineke, Mineralanalyse 2 (1904) 302

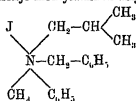
⁵⁾ de Koninck-Meineke, Mineralanalyse 1 (1904) 325.

⁶⁾ Fluorionen hemmen dagegen.

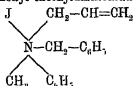
kind¹⁾ bei der Autorazemisation von optisch aktiven Ammoniumsalzen festgestellt hat. Er zeigte, daß nur diejenigen aktiven Ammoniumsalze, in Chloroform gelöst²⁾, unter rascherer oder langsamerer Abnahme ihrer Drehung, die dem monomolekularen Reaktionsverlauf folgende Autorazemisierung erleiden, welche Halogen als Anion enthalten³⁾, so das d- und l-Propyl-benzyl-phenyl-methylammoniumjodid:



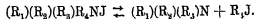
das l-Isobutyl-benzyl-phenyl-methylammoniumjodid



und das Allyl-benzyl-phenyl-methylammoniumjodid:



Zur Erklärung der Autorazemisierung ist die Dissoziationshypothese zuerst von Pope und Harvey⁴⁾ herangezogen worden, doch bestehen, wie schon Wedekind hervorgehoben hat, noch andere Erklärungsmöglichkeiten, die dieser Forscher aber als weniger wahrscheinlich betrachtet als die Dissoziation in Tertiärbase und Alkyljodid:



v. Halban⁵⁾ hat, entgegen jener Auffassung, bei der von Wede-

¹⁾ Wedekind, Zeitschr. f. Elektrochem. 12 (1908) 830, 515, siehe ferner die daselbst angegebene Literatur.

²⁾ Chloroform ist das einzige Lösungsmittel, in dem die Razemisation erfolgt.

³⁾ Einen gewissen Einfluß übt auch das Kation aus, da das l-Isobutylbenzyl-phenylmethylammoniumjodid einer viel rascheren Autorazemisation unterliegt als die entsprechenden Propyl- oder Allylverbindungen.

⁴⁾ Pope u. Harvey, Journ. Chem. Soc. London 79 (1901) 828.

⁵⁾ v. Halban, Zeitschr. f. physik. Chem. 77 (1911) 719

kind und Paschke¹⁾ aufgefundenen Herabsetzung der Autorazemisierungsgeschwindigkeit durch den Zusatz von inaktivem Nitrat konstatiert, daß dieselbe mit keiner entsprechenden Verminderung²⁾ der Zerfallsgeschwindigkeit des Jodids (d-Propyl-benzyl-phenyl-methylammoniumjodid) korrespondiert. Nach H. Goldschmidt³⁾ besteht die Autorazemisation in einer intramolekularen Umlagerung, deren Energieäquivalent in den mit derselben einhergehenden Konzentrationsänderungen liegt und demnach hauptsächlich osmotischer Art ist.

Im Anschluß an die besprochenen Jodionenkatalysen möge des weiteren die Verstärkung Erwähnung finden, welche Alkalijodidspuren⁴⁾, insbesondere Jodkalium sowie auch Jodwasserstoff, auf die Jod-Stärke-reaktion⁵⁾, deren analytische Bedeutung keines besonderen Hinweises bedarf, ausüben.

Zu dieser von Mylius⁶⁾ beobachteten, von Meineke⁷⁾ weiter verfolgten Empfindlichkeitssteigerung hat Skrabal⁸⁾ wertvolle Beiträge geliefert. Er wies darauf hin, daß die Empfindlichkeit mit wachsender Jodionkonzentration solange zunimmt, bis es bei sehr hohem Jodidgehalt zur Bildung der die Empfindlichkeit der Reaktion herabsetzenden roten Jodstärke (Mohr) kommt⁹⁾, daß eine Erhöhung der Starkekonzentration in alkalischen, Jodid enthaltenden Jodlösungen

¹⁾ Wedekind u. Paschke, Ber. d. chem. Ges. 43 (1910) 2707, 44 (1911) 1406.

²⁾ v. Halban zeigte, daß die Wirkung des Nitrats auf die Zerfallsgeschwindigkeit des Jodids nur relativ gering ist und daß das nichtzerfallende Methyl-diäthylphenylammoniumjodid zur Ausübung einer eben solchen Verzögerung befähigt ist.

³⁾ H. Goldschmidt, Zeitschr. f. Elektrochem. 12 (1906) 416.

⁴⁾ Ueber das Verhalten anderer Salze, z. B. Sulfate, gegenüber der Bildung der Stärke durch Jodwasser siehe das folgende Kapitel.

⁵⁾ Ueber die verschiedenen Auffassungen der blauen Jodstärke siehe außer Mylius u. Lonnes (loc. cit. im folgenden) Küster, Ann. d. Chem. 283 (1894) 680; Harz, Chem. Zentralbl. 1898 I, 1018; Padua u. Savori, Ebenda 1905 I, 1598; L. W. Andrews u. H. M. Goettach, Journ. Amer. Chem. Soc. 24 (1906) 865; Katayama, Zeitschr. f. anorg. Chem. 56 (1907) 209.

⁶⁾ Mylius, Ber. d. chem. Ges. 20 (1887) 638.

⁷⁾ Meineke, Chem.-Ztg. 18 (1894) 157.

⁸⁾ Skrabal, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl., Abt. 2b 120 (1911) 635.

⁹⁾ Vgl. auch Treadwell, 6. Aufl. 1908, S. 271. Bei 1 g Jodkalium wird in der Lösung zum Hervorrufen der Blaufärbung dieselbe Jodmenge verbraucht, gleichviel ob 50, 100 oder 150 ccm vorliegen. Von da an ist der Jodverbrauch größer, einerlei ob ein oder mehrere Gramm Jodkalium in der Lösung vorhanden sind.

von einer Intensitätsvermehrung der mit der Zeit zunehmenden Blaufärbung begleitet ist und daß, wie dies schon Schönbein¹⁾ aufgefallen war, von Anfang an zugesetzte Starke (wohl dadurch, daß sie das Jod durch chemische oder physikalische Bindung der Einwirkung der Base entzieht) das Jod vor der Ueberführung in Jodat zu bewahren vermag. Auch hat Skrabal²⁾ die Vermutung ausgesprochen, daß das Jodkation J⁺ Träger der Jodstärkereaktion sei, eine Vermutung, die sich einerseits auf die Beobachtung einer besonders intensiven Stärkebläuung des Jod im status nascendi³⁾, anderseits auf die Annahme gründet, daß eben dieses Jod im Entstehungszustande mit dem Jodkation identisch sei.

Nach Skrabal⁴⁾ sowie auch Bray⁵⁾ kommt dem Jodkation ferner eine wichtige Rolle als Zwischenprodukt zu bei jenen Vorgängen, die von der niedrigen Oxydationsstufe zur höheren oder umgekehrt über Hypojodit verlaufen⁶⁾, also sowohl bei jenen Prozessen,

¹⁾ Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 84 (1861) 393

²⁾ Skrabal, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl., Abt. 2b 116 (1907) 275.

³⁾ So zeigte Meineke (loc. cit.) die starke Wirkung eines Jodsäure-Jodwasserstoffgemisches, und Skrabal, loc. cit. vorige Fußnote, sowie Chem.-Ztg. 29 (1905) 550, selbst vermochte mit alten, zersetzten, gegenüber gewöhnlichem Jodjodkalium indifferenten Stärkelösungen prächtige Blaufärbung zu erzeugen, als er dem Reaktionsgemisch unterjodige Säure hinzufügte, deren Zersetzung in Jod und Jodsäure durch Salze (Jodide, Natriumkarbonat, Acetat, Thiosulfat und Sulfat) veranlaßt wurde. Als eine durch das Auftreten von Jod im status nascendi bedingte Empfindlichkeitssteigerung könnte man auch eine Beobachtung Schönbeins, loc. cit. vorletzte Fußnote und Journ. f. prakt. Chem. 88 (1863) 469, 483; vgl. auch Lonnes, Zeitschr. f. anal. Chem. 33 (1894) 409, betrachten, wonach ein mittelst Kalilauge entfärbtes Jodkleistergemisch durch Jodkaliumzusatz wieder gebauet wird. Doch lassen sich die erwähnten Wirkungssteigerungen auch mit der unter entsprechenden Versuchsbedingungen vermehnten Jodbildung, wie sie durch die im folgenden im Text dargelegten Untersuchungen erwiesen worden ist, in Zusammenhang bringen.

⁴⁾ Skrabal, loc. cit. vorletzte Fußnote; vgl. auch Noyes u. Lyon, Journ. Amer. Chem. Soc. 23 (1901) 460; Stieglitz, Ebenda 23 (1901) 797

⁵⁾ Bray, Zeitschr. f. physik. Chem. 54 (1906) 463.

⁶⁾ Vielleicht beruht auch die durch die stille, elektrische Entladung oder Belichtung bewirkte Aktivierung der Halogene, die Erhöhung von deren bleichender Kraft usw. (Kellner, Zeitschr. f. Elektrochem. 8 (1902) 500; Engl. Pat. Nr. 22498 (1891); D.R.P. Nr. 67080 (1892); Patamores, Oesterreich. Pat. Nr. 11180 (1902); Sinding-Larsen, D.R.P. Nr. 99767 (1898); Ruß, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. Wien, math.-naturw. Kl., Abt. 2b 114 (1905) 195, siehe ferner das Kapitel. Physikalische Faktoren in der Katalyse, *Allg. Teil*, S. 418—419) auf der Bildung von Halogenkationen, von denen ja Skrabal annimmt, daß sie bei Be-

die in den Bleichlaugen vor sich gehen, wie bei der von Dushman¹⁾ in kinetischer Hinsicht studierten Reduktion der Jodsäure durch Jodwasserstoff, von der schon Meineke²⁾ annahm, daß sie über Hypojodit verläuft und bei der Reduktion des NaJO_3 durch Wasserstoffperoxyd, bei welcher die von Auger³⁾ nachgewiesene katalytische Beschleunigung durch NaJ , gemäß den folgenden Ausführungen⁴⁾, ebenfalls für eine Zwischenbildung von Hypojodit spricht⁵⁾. Doch hat sich Skrabal, der in einer meisterhaften Artikelserie die komplizierten Reaktionen, die sich in den Bleichlaugen abspielen, mit dem ganzen Rüstzeug der chemischen Kinetik bearbeitet und den verwickelten Mechanismus in ein helles Licht gerückt hat, durchaus nicht auf die „hypothetische Annahme der primären Bildung der Halogenkationen bei der Entstehung und dem Zerfall der Hypohalogenite“ festgelegt. Er schließt die Möglichkeit nicht aus, daß „die Natur des reaktionsfähigen Zustandes der Halogene und Hypohalogenite als anderer Art erkannt werden“ könnte und hat aus diesem Grunde die allgemeiner gefaßte Bezeichnung „Hypohalogenit im Entstehungszustande“ bzw. im „Verschwindungszustande“ in Vorschlag gebracht. Die Annahme eines solchen Zwischenproduktes vom Charakter eines Primäroxids bildet nach Skrabal die einzige Möglichkeit, um die einander schein-

lichtung gemäß der Gleichung.

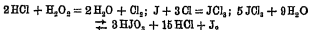


entstehen können, wie auch derselbe Forscher geneigt ist, die Begünstigung der anodischen Oxydation durch Fluoride [Skirrow, Zeitschr. f. anorg. Chem. 88 (1908) 25; E. Müller, Zeitschr. f. Elektrochem. 10 (1904) 758, 779] dem Fluorkation zuzuschreiben.

¹⁾ Dushman, Journ. physical Chem. 8 (1904) 458.

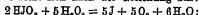
²⁾ Meineke, Chem.-Ztg. 19 (1895) 2

³⁾ Auger, Compt. rend. 153 (1911) 1005; siehe auch über die umgekehrte Reaktion, die Oxydation des Jods durch Wasserstoffperoxyd, die in Gegenwart von Spuren Chlor, Brom, HCl oder HBr quantitativ zur Jodsäurestufe nach den Gleichungen.

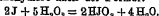


erfolgt, Derselbe, Ebenda 152 (1911) 712 (vgl. ferner vorige Seite).

⁴⁾ Freie Jodsäure setzt sich nach der Gleichung um:

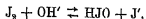


doch wird das Jod zurückoxydiert nach der Formel:



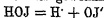
⁵⁾ Skrabal, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. Wien, math.-naturw. Kl., Abt. 2b 116 (1907) 215, Abt. 2b 117 (1908) 827, Abt. 2b 120 (1911) 27, 45, 609, 997; Zeitschr. f. Elektrochem. 17 (1911) 665; siehe auch Skrabal u. Buchta, Chem.-Ztg. 38 (1909) 1184, 1198.

bar widersprechenden Tatsachen in Einklang zu bringen, wonach einerseits bei der Einwirkung von Jod auf die Hydroxylionen der Bleichlaugen Hypojodit unter allen Umständen entsteht¹⁾ gemäß der Gleichung:

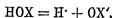


während andererseits bei der nachfolgenden Jodatbildung Jod als Zwischenprodukt auftritt

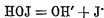
Nach Skrabals ingeniöser Auffassung würde die unterjodige Säure, wie auch die übrigen unterhalogenigen Säuren, amphoteren Charakter besitzen und außer der gewöhnlichen Säuredissoziation:



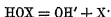
bzw. allgemein



die schon von Hartmann und V. Meyer²⁾ angenommene Basendissoziation:



bzw.



wenn X ein Halogen bedeutet, aufweisen können. Das nach der letzteren (mit abnehmender Hydroxyl-, bzw. zunehmender Wasserstoffionkonzentration des Reaktionsgemisches an Tendenz gewinnenden) Dissoziationsgleichung hervorgehende Halogenkation ist infolge der sehr beträchtlichen negativen Elektroaffinität der Halogene, die beim Fluor den größten, beim Jod den niedrigsten Wert erreicht, äußerst unbeständig³⁾. Es verfällt sofort der weiteren Umwandlung, deren Charakter durch seine Bildungsgeschwindigkeit bestimmt wud. Bildet es sich relativ rasch und ist infolgedessen seine Konzentration in der Lösung beträchtlicher, so wird es auch rascher weiter reagieren und nach der Reaktionsstufenregel, die Skrabal⁴⁾ zum Reguliergesetz verallgemeinert hat, wird dies mit einer Begünstigung der Bildung der unbeständigeren Reaktionsstufen gleichbedeutend sein, während

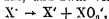
¹⁾ Siehe auch F. Foerster, Abschnitt Elektrochemie, in Bredigs Handb. d. angew. physik. Chem., Bd. 1, Leipzig 1905, S. 351.

²⁾ C. Hartmann u. V. Meyer, Ber. d. chem. Ges. 27 (1894) 426

³⁾ Siehe Noyes u. Lyon, Journ. Amer. Chem. Soc. 23 (1901) 460; Stieglitz, Ebenda 23 (1901) 797; Walden, Ber. d. chem. Ges. 34 (1901) 4201; Zeitschrift f. physik. Chem. 43 (1903) 385, Foerster u. Gyr, Zeitschr. f. Elektrochemie 9 (1903) 1; Abegg, Zeitschr. f. anorg. Chem. 39 (1904) 339; Lewis u. Wheeler, Zeitschr. f. physik. Chem. 56 (1906) 179

⁴⁾ Skrabal, Zeitschr. f. Elektrochem. 11 (1905) 658, 14 (1908) 529; Monatsb. f. Chem. 28 (1907) 819; Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. Wien, math.-naturw. Kl., Abt. 2b 120 (1911) 688

eine langsame Bildungsgeschwindigkeit das Entstehen der beständigen Endprodukte begünstigt. Die Bildungsgeschwindigkeit des Halogenkations hängt nun in erster Linie von der Elektroaffinität des Halogens ab. Beim elektronegativsten Fluor besitzt es die geringste, beim elektropositivsten Jod die größte Bildungsgeschwindigkeit. Daher reagiert das Fluorkation unter Bildung der beständigsten Produkte, Sauerstoff und Fluoranion, weiter, während das Jodanion zur Bildung der weniger beständigen Jodate führt. Hypochlorite und Hypobromite bzw. deren wirksame Stufe Chlorkation und Bromkation halten die Mitte, indem sie teils dem Fluor, teils dem Jod in der Bildung ihrer Reaktionsprodukte folgen, also eine partielle Zersetzung in Sauerstoff und Halogenanion erfahren. Ferner ist die Reaktion des Mediums, der Grad der Alkaleszenz oder Azidität, für die Umwandlungsgeschwindigkeit des Halogenkations maßgebend. Je mehr Hydroxylionen in der Lösung vorhanden sind, desto mehr wird die Basendissoziation der unterhalogenen Säure zurückgedrängt, desto weniger Halogenkation vermag sich daher in einer bestimmten Zeit zu bilden und desto langsamer erfolgt dementsprechend seine Umwandlung. Es bildet sich daher direkt das für das betreffende Halogen in Betracht fallende beständige Produkt, und zwar verläuft die Direktoxydation:



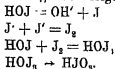
die gemäß den angeführten Erwägungen beim stark elektronegativen Chlor in den Vordergrund, beim elektropositiveren Jod dagegen mehr in den Hintergrund tritt, monomolekular¹⁾. Nimmt die Alkaleszenz des Mediums ab, so steigt umgekehrt die Fähigkeit der unterjodigen Säure, als Base zu fungieren; die Konzentration des Halogenkations und damit dessen Umwandlungsgeschwindigkeit nimmt dementsprechend zu, wodurch die Bildung unbeständiger Zwischenprodukte begünstigt wird. Bei dieser beim Jod vorwiegenden Umsetzungsart reagiert das aus der unterhalogenen Säure abdissoziierte Halogenkation mit den vorhandenen Halogenanionen unter Zwischenbildung von freiem Halogen, welches hierauf von undissoziierter, unterhalogeniger Säure unter Bildung von untertrihalogeniger Säure HOX_n addiert wird und diese für das Jod schon von Löwenthal und Lenssen²⁾ unmittelbar nach der Auffindung der Hypojodite durch Schönbein³⁾ gefaßte, als Additionsprodukt von unterjodiger Säure und Jod gedeutete, in ihren Eigenschaften und ihrer Bedeutung klar erkannte Verbindung ist es:

¹⁾ F. Foerster, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 63 (1901) 141.

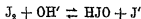
²⁾ Löwenthal u. Lenssen, Journ. f. prakt. Chem. 86 (1862) 216

³⁾ Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 84 (1861) 385

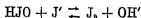
dann, welche der weiteren Umwandlung in Halogenat verfällt. Von dem primär, wie schon gesagt, in jeder Lauge aus dem Halogen entstehenden Hypohalogenit würde sich also unter den angeführten Bedingungen die Halogenatbildung nach folgendem Schema abspielen:



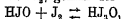
Für die Bildung der untertrijodigen oder allgemein der untertrihalogenigen Säure sind dementsprechend zwei Moleküle unterhalogeniger Säure notwendig. Eines, welches mit dem dem primären Prozeß:



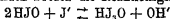
entstammenden Jod- oder allgemeiner Halogenanion nach der Gleichung:



reagiert, und ein zweites Molekül, welches mit dem entstandenen Jod die Additionsverbindung HJOJ_2 , gemäß der Gleichung:



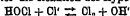
liefert. Zusammengezogen wurde dem bei kleiner Jodionkonzentration bimolekular verlaufenden Prozeß die Reaktionsgleichung:



zukommen. Eine Hemmung des Prozesses durch Hydroxylionen, also jenes selben Agens, welches die Direktoxydation befördert, wie eine Beschleunigung durch Jodionen (die umgekehrt die direkte Jodatbildung verzögern)¹⁾, an deren Stelle selbstverständlich bei der analogen Reaktion der andern Halogene Brom- oder Chlorionen²⁾ treten, folgt

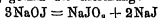
¹⁾ Siehe Foerster, Journ. physical Chem. 7 (1903) 640, Selivanoff, Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. 26 (1894) 435, 27 (1895) 553.

²⁾ Daß die Chloratbildung in Chlorbleichlaugen durch Chloride beschleunigt werden kann, indem auch hier die Reaktion des Hypochlorits mit dem Chloranion:



zur Bildung von freiem Chlor als Zwischenprodukt führt, haben schon Gay-Lussac, Ann. Chem. 43 (1842) 178 u. Williamson, Ebenda 54 (1845) 141, beobachtet, und v. Tiesenholtz, Journ. f. prakt. Chem. [N.F.] 63 (1901) 30, 65 (1902) 512, 73 (1906) 301; Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. 37 (1906) 834, hat die Natur dieser Beschleunigung, im Gegensatz zu anderen Deutungen (siehe Foerster u. Jorre, Journ. f. prakt. Chem. [N.F.] 59 (1899) 85; Foerster, Ebenda 63 (1901) 141, 165; vgl. demgegenüber Foerster u. Müller, Zeitschr. f. Elektrochem. 8 (1902) 921], richtig erkannt. Ferner fand Billitzer, Oesterr. Chem.-Ztg. 9 (1906) 308; Chem.-Ztg. 30, II (1906) 1181, daß auch die Bildung von Sauerstoff und Perchlorat über Chlor verläuft

unmittelbar aus dem Massenwirkungsgesetz. Je größer die zugesetzte Jodid- oder allgemeiner Halogenidmenge ist, desto größer ist der über freies Halogen in Halogenat übergeführte Anteil des Hypojodits. Auf der Bildung von freiem Jod durch die Reaktion der unterjodigen Säure mit Jodid hat Skrabal¹⁾ auch eine von ihm als „Jodkaliumprobe“ bezeichnete Nachweismethode für Hypojodite in einem Reaktionsgemisch gegründet, die er in der Weise ausführt, daß er in einem Proberöhrchen einige Jodkaliumkristalle sorgfältig mit der zu prüfenden Lösung überschichtet. Sind unterjodige Säure oder deren Salze zugegen, so ist bei rascher Beobachtung eine dunklere Färbung der unteren Schicht wahrzunehmen. — Auch mit Hypobromit vermögen sich Jodionen umzusetzen, eine Umsetzung, deren sich Skrabal²⁾ bedient, um bei der Bestimmung des Hypobromits mit einer titrierten Arsensäure-Natriumbikarbonatlösung³⁾ einen momentanen Verlauf herbeizuführen. Die Jodionen, welche das Hypobromit in das rasch reagierende Hypojodit überführen, werden auch hier in Form von Jodkalium zugesetzt. — Was nun das weitere Schicksal des durch die Einwirkung von Hypojodit auf Jodionen gebildeten freien Jods betrifft, so wurde schon erwähnt, daß dasselbe mit unterjodiger Säure zur untertrijodigen Säure HOJ_3 zusammentritt, über welches Zwischenprodukt die Jodatbildung in schwach alkalischer Lösung verläuft. Ueber den Beginn dieses weiteren Verlaufes gibt die angeführte grundlegende Arbeit von Löwenthal und Lenssen Aufschluß, indem diese weitschauenden Gelehrten feststellten, daß jedes Agens, welches das nur locker gebundene Jodmolekül J_2 aus der untertrijodigen Säure herauslöst, die restierende unterjodige Säure zum weiteren Zerfall, gemäß der Gleichung:



veranlaßt. Die das Jod chemisch oder auch nur physikalisch bindenden Stoffe, wie Zinnchlorür, schweflige Säure, Alkali, Benzol, Stärke und Chloroform⁴⁾, sowie die Wärme wirken in dieser Weise. Nach der Abspaltung des Jods bleibt also offenbar auch hier eine unbe-

¹⁾ Skrabal, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. Wien, math.-naturw. Kl., Abt. 2b 120 (1911) 616.

²⁾ Skrabal, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. Wien, math.-naturw. Kl., Abt. 2b 117 (1908) 829.

³⁾ Der Ueberschuß an arseniger Säure wird mit $\frac{1}{10}$ oxydimetrisch normaler Jodjodkaliumlösung zurückgemessen.

⁴⁾ Daß Ausschütteln mit Chloroform die Jodatbildung beschleunigt, fanden Skrabal, Chem.-Ztg 29 (1905) 550; Skrabal u. Buchta, Ebenda 33 (1909) 1184, 1198; siehe ferner Friedheim, Zeitschr. f. anorg. Chem. 4 (1898) 145

ständige Form der unterjodigen Säure zurück, ein „Hypoiodit im status nascendi“. Die Frage nach der Natur dieser auch für den Analytiker, gemäß den vorigen Angaben, wichtigen Verbindung führt hier ebenfalls in spekulatives Gebiet. Man könnte auch hier Vorstellungen, die in der elektrolytischen Dissoziationstheorie wurzeln, heranziehen, Vorstellungen ähnlich jenen, die gleichsam die Leitlinie von Skrabals schönen Untersuchungen bilden. Doch läßt sich auch an Hypothesen mehr konstitutiver Art denken. So bleiben nach der Abspaltung des Jods, gleichviel ob man der untertriiodigen Säure die Formel:



oder eine der Stickstoffwasserstoffsäure:



nachgebildete Konstitution:



zuschreibt, zwei ungesättigte Valenzen übrig:



Sie bedingen den Unterschied der Entstehungsform von der Dauerform des Hypoiodits; sie sind die Ursache der Instabilität, indem sie das letztere zur Addition von O_2 und damit zum Uebergang in:



oder dessen Stereoisomeres:



befähigen, eine Verbindung, die nichts anderes als Jodsäure wäre.

Erwähnt sei ferner, daß sich vielleicht auch der von Abel¹⁾ studierten Jodionenkatalyse der Tetrathionatbildung aus Wasserstoffperoxyd und Thiosulfat und seiner Jodionenkatalyse des Wasserstoffperoxyds²⁾ eine analytische Seite abgewinnen lassen konnte³⁾.

¹⁾ Abel, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. Wien, math.-naturw. Kl., Abt. IIb 116 (1907) 1145. Ueber die Kupferionenkatalyse bei der genannten Reaktion siehe Derselbe, Ebenda Abt. IIb 122 (1913) 651.

²⁾ Abel, Zeitschr. f. Elektrochem. 14 (1908) 598.

³⁾ Doch möge es einer gewiegteren kritischen Feder vorbehalten bleiben,

B. Negative Katalysen.

Als eine negative Katalyse durch Jodionen kann man vielleicht die offenbar mit der Bildung eines Quecksilberjodidkomplexes mit maskiertem Metall zusammenhängende Hemmung betrachten, welche nach Schillberg¹⁾ die Jodide auf die Abscheidung des Quecksilbers aus angesäuertem Harn durch metallisches Zink und Kupfer bei der bekannten Nachweismethode des Quecksilbers im Harn ausüben, eine Hemmung, die in der Verhinderung der Deponierung des Quecksilbers in der Leber bei gleichzeitiger Darreichung von Jodkalium ihr Gegenstück auf pharmakologischem Gebiete besitzt²⁾.

Im Anschluß an die besprochenen Jodionenkatalysen sei der Ansicht von Ruff und Jeroch³⁾ Erwähnung getan, wonach die unrichtigen Werte, welche man bei der Direkt-Titration der schwefligen Säure mit Jodlösung in Gegenwart von Natriumbikarbonat erhält, eine Folge der katalytischen Wirkung seien, welche die Jodionen auf die Oxydation des Sulfits ausüben würden. Von dieser schon im *allgemeinen Teil* (S 299, 301) diskutierten theoretischen Deutung abgesehen, haben Ruff und Jeroch die folgende empfehlenswerte Vorschrift zur Bestimmung von schwefliger Säure in bikarbonathaltiger Lösung herausgefunden.

Man fügt einer abgemessenen Menge der Sulfitlösung⁴⁾ bis zur Sättigung Natriumbikarbonat und Mannit hinzu⁵⁾ und leitet während der Zugabe der Jodlösung Kohlensäure durch die Flüssigkeit, um den Einfluß der Luft auszuschalten.

Während bei dieser Reaktion ein katalytisches Eingreifen von Jodionen ventiliert wurde, ist für die analogen, ebenfalls in Gegenwart von Natriumbikarbonat verlaufenden Oxydationen der arsenigen und antimonigen Säure bzw. ihrer Salze zur Arsen- resp. Antimonsäure mittels Jodlösung und die in Gegenwart von Säuren und Jodionen sich vollziehende entgegengesetzte Reaktion — die Reduktion der höheren zur niedrigeren Wertigkeitsstufe — keine ähnliche Hypothese. Die Beziehungen zwischen jenen Arbeiten und der analytischen Chemie festzuhalten.

¹⁾ Schillberg, Jahresber. f. Tierchemie 16 (1886) 222.

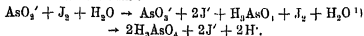
²⁾ Blumenthal u. K. Oppenheim, Biochem. Zeitschr. 36 (1911) 291

³⁾ Ruff u. Jeroch, Ber. d. chem. Ges. 38 (1905) 409.

⁴⁾ Zur Vermeidung einer Berührung mit Luft wird zum Auffüllen ausgekochtes und im Kohlensäurestrom erkaltetes Wasser benutzt

⁵⁾ Bei geringen Schwefligsäurekonzentrationen 20%, bei größeren wenigstens 10%.

diese aufgestellt worden. Bei der für die maßanalytische Bestimmung von Arsen und Antimon so ungemein wichtigen Reaktion nimmt das Jod als Reagens teil, gemäß den Gleichungen, worin Arsen durch Antimon ersetzt sein kann:



V. Katalyse durch Neutralsalze.

In den drei vorhergehenden Kapiteln haben wir uns mit Beschleunigungen und Verzögerungen beschäftigt, welche durch eine (der unter dem im 1. Kapitel behandelten katalytischen Einfluß des Wassers gebildeten) Ionenart allein verursacht werden. Demgegenüber handelt es sich in dem vorliegenden Kapitel weniger um spezifische Einflüsse eines einzigen Ions²⁾ als um solche, die durch die Wechselwirkung zweier entgegengesetzt geladener Ionen und die häufig hierdurch verursachten Mediumveränderungen³⁾, sowie die Wirkungen der undissoziierten Moleküle bedingt sind. Ueber die Natur der als „Neutralsalzwirkung“ bekannten Erscheinung ist schon im *allgemeinen Teil*⁴⁾ berichtet worden, doch ist dieses Problem durch die For-

¹⁾ Siehe die eingehende Behandlung dieser Reaktionen bei Wölbling, Bd. XVII/XVIII der Sammlung: „Die chemische Analyse“, Stuttgart 1914

²⁾ Vgl. auch Blake, Zeitschr. f. physik. Chemie 5 (1890) 317.

³⁾ Ueber die Art dieser Veränderungen siehe den *Allg. Teil*, S. 376—379; vgl. auch Abel, Theorie der Hypochlorite, Leipzig u. Wien 1904, S. 36, welcher für den bei den Reaktionen dieser Körper beobachteten Neutralsalzeinfluß (siehe im folgenden) die Elektrostriktion im Feld der elektrisch geladenen Ionen verantwortlich macht. Die letztere ist sogar von Neinst, Theoretische Chemie, 6. Aufl. 1909, S. 389, entgegen Tammann, Ueber die Beziehungen zwischen den inneren Kräften und Eigenschaften der Lösungen, 1907, herangezogen worden, um die Beeinflussung durch Nichtelektrolyte zu deuten, da auch Zwitterionen unter Erhöhung des inneren Drucks des Mediums aufeinander wirken konnten. Mit der Elektrostriktionstheorie nicht in Widerspruch stehen auch die Versuche von Polowzow, Zeitschr. f. physik. Chem. 75 (1910) 518. Doch muß gegenüber der Elektrostriktionstheorie prinzipiell die Frage erhoben werden, warum nicht die Elektrostriktion im Feld der entgegengesetzt geladenen Ionen durch einen entsprechenden Staunungszustand des Mediums im Feld der gleichgeladenen Ionen kompensiert werden sollte, wodurch der Gesamteffekt gegenüber dem Medium = Null wäre.

⁴⁾ Siehe *Allg. Teil*, S. 95—97, 108—113, 281—288, 322—326, 330, 331, 352 bis 355, 358, 359, 368—365, 371, 374—378, 433, 439—444, 461, 466—468, 472, 477, 481, 482, 522, 525, 527—531, 536, 554, 555

schungen der jüngsten Zeit in eine neue überraschende Beleuchtung gerückt worden, weshalb auch an dieser Stelle den analytisch in Betracht fallenden Beschleunigungen und Verzögerungen durch Neutralsalze einige theoretische Erörterungen vorausgeschickt seien.

A. Positive Katalysen.

Die Theorie der Neutralsalzwirkung.

Der erste Vorgang, an welchem der beschleunigende Neutralsalzeinfluß in systematischer Weise studiert wurde, ist die Rohrzuckerinversion. Löwenthal und Lenssen ¹⁾ waren es, deren klassische Untersuchung über diesen Gegenstand zu Resultaten führte, die mit Rücksicht auf die außerordentliche Bedeutung, die dem Neutralsalzeinfluß in der neuesten Literatur beigemessen wird, im folgenden im Wortlaut wiedergegeben sei.

a) Für einbasische Säuren und ihre Neutralsalze mit einsäurigen Basen:

1. Mit steigender Menge der Neutralsalze wächst die Intensität der freien Säure.

2. Mit steigender Menge der freien Säure nimmt die Einwirkung der Neutralsalze ab.

3. Mit der Dauer der Einwirkung nimmt die Differenz der Parallelversuche ab.

4. Mit fallender Temperatur wächst die Einwirkung der Neutralsalze.

5. Die Natur der Base des Neutralsalzes ist von Einfluß.

6. Die Natur der Säure ist von Einfluß

b) Für zweibasische Säuren (Schwefelsäure):

7. Mit steigender Menge freier Säure nimmt das Abstumpfungsvermögen des Neutralsalzes zu.

An der nämlichen Reaktion haben Ostwald ²⁾, Spohr ³⁾, Arrhenius ⁴⁾, Euler ⁵⁾, Goldschmidt und Forscher, die aus der Schule Bredigs hervorgegangen sind, den Neutralsalzeinfluß studiert,

¹⁾ Löwenthal u. Lenssen, Journ. f. prakt. Chem. 85 (1862) 321, 401.

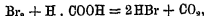
²⁾ Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 23 (1881) 209.

³⁾ Spohr, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 32 (1885) 82, 33 (1886) 265; Zeitschr. f. physik. Chem. 2 (1888) 194

⁴⁾ Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 4 (1889) 226, 28 (1899) 317; 31 (1899) 197

⁵⁾ Euler, Öfvers. K. Vetensk. Akad. Förh. 56 (1899) 465; Zeitschr. f. physik. Chem. 32 (1900) 348, 47 (1904) 355

die Beobachtungen von Löwenthal und Lenssen bestätigt, erweitert und ihre besonderen theoretischen Anschauungen über diese Erscheinung entwickelt¹⁾. Trey²⁾ fand im allgemeinen dieselben Gesetzmäßigkeiten auch bei der Methylazetat-katalyse durch Säuren. So wurde die Wirkung der Salzsäure, hier wie dort, proportional dem Salzzusatz verstärkt³⁾, während demgegenüber bei der Schwefelsäure ein Zusatz ihrer Salze in beiden Fällen eine Verringerung der Reaktionsgeschwindigkeit mit sich brachte⁴⁾. Ein Unterschied zwischen der Esterspaltung und der Rohrzuckerinversion besteht jedoch hinsichtlich der Wirkung von Nitraten, da Lundén⁵⁾ bei der Katalyse des Äthylazetats mittels Salpetersäure nur eine halb so große Beschleunigung durch Zusatz von Alkalinitraten erzielte, wie durch Zusatz von Chloriden, und die „Neutralsalzwirkung“ der freien Salpetersäure war ebenfalls nur etwa halb so groß wie diejenige der Salzsäure. Bei der Rohrzuckerinversion existiert dagegen zwischen den beiden Säuren kein Unterschied. Lundén hat darauf aufmerksam gemacht, daß die Neutralsalzwirkung bei der Esterkatalyse an diejenige bei der Verseifung durch Basen erinnert, bei welcher die Reaktionsgeschwindigkeit durch Chloride erhöht, durch Nitrate vermindert wird. Die Esterverseifung durch Laugen wird durch Bromid, Nitrat und Jodid in steigender Reihenfolge verzögert, während Sulfat beschleunigt⁶⁾. Ganz analog ist das Verhalten der Salze gegenüber der Reaktion zwischen Brom und Ameisensäure:



da nach Joseph⁷⁾ Chloride, Bromide (und Säuren) den Vorgang verzögern, Natriumsulfat dagegen beschleunigt⁸⁾. Die Frage, ob die

¹⁾ Siehe im *Allg. Teil*, S. 109–112.

²⁾ Trey, *Journ. f. prakt. Chem.* [N. F.] 34 (1886) 853.

³⁾ Bezüglich des Einflusses der Rohrzuckerkonzentration hat Euler (loc. cit., Fußnote 5, vorige Seite) festgestellt, daß dasselbe bei geringen Mengen Neutralsalz fast unabhängig von der Rohrzuckerkonzentration erfolgt. Mit steigender Salzkonzentration nimmt auch die Wirkung der Rohrzuckerkonzentration ein wenig zu.

⁴⁾ Es ist zu erwarten, daß die der Rohrzuckerinversion ganz analog verlaufende Spaltung des Salixins in Saligenin und Traubenzucker unter dem Einfluß von Wasserstoffionen (siehe Noyes u. Hall, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 18 (1895) 240) eine ähnliche Wirkung der Neutralsalze aufweist.

⁵⁾ Lundén, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 49 (1904) 189.

⁶⁾ Arrhenius, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 1 (1887) 131, 28 (1900) 328, Euler, *Ebenda* 32 (1900) 348.

⁷⁾ Joseph, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 76 (1911) 156.

⁸⁾ Joseph hat darauf hingewiesen, daß die Wirkung jener Zusätze der

Arrheniusche Erklärung der Verstärkung der Säurekatalyse der Ester durch Neutralsalze mittels der Annahme einer Vermehrung der Menge des hypothetischen, aktiven Esters, der der Zersetzung verfällt, den Tatsachen entspricht, hat Poma¹⁾ auf experimentellem Wege zu lösen versucht und ist dabei zu Resultaten gelangt, die sich wohl mit dieser Theorie, nicht aber mit einer physikalischen Erklärung der Erscheinung in Einklang bringen lassen.

Ähnliche Neutralsalzeinflüsse, wie bei der Esterverseifung, fand auch Koelichen²⁾ bei der Spaltung des Diazetonalkohols und konstatierte, daß die Spaltung des Diazetonalkohols in zwei Moleküle Azeton unter dem katalytischen Einfluß von Hydroxyionen durch Kochsalz und Natriumnitrat verlangsamt, durch Natriumsulfat beschleunigt wird³⁾. Auf andere Verhältnisse stieß Trey⁴⁾ bei der Beeinflussung des Rotationsrückgangs⁵⁾ der wäßrigen Lösungen des Glukoseanhydrids⁶⁾ durch Neutralsalze⁷⁾, indem die Beschleunigung an bestimmte Konzentrationsbedingungen des Salzes geknüpft ist. Wird eine gewisse Konzentrationsgrenze überschritten, so kann der beschleunigende Einfluß des Neutralsalzes in einen verzögernden umschlagen. Erwähnt sei hier auch die von Glover⁸⁾ bei seiner durch dieselben ausgeübten Beeinflussung des relativen Dampfdrucks von Bromlösungen und der Beeinflussung der Löslichkeit des Broms parallel geht. [Ueber die Störung des Verlaufs der nämlichen Reaktion durch eine Verminderung der Dissoziation der Ameisensäure und der Bildung von Br⁻-Ionen siehe Bognár, Zeitschr. f. physik. Chem. 71 (1910) 529.]

¹⁾ Poma, Gaz. chim. ital. 41 (1911) I, 353

²⁾ Koelichen, Zeitschr. f. physik. Chem. 33 (1900) 129

³⁾ Ueber eine weitere Beeinflussung durch Neutralsalze im alkalischen Medium siehe Hannah Stevens u. Clarence May, Journ. Amer. Chem. Soc. 33 (1911) 434, welche eine Zurückdrängung der Harnsäurezersetzung durch Piperazin in Gegenwart von Neutralsalzen beobachtet haben sowie die Patente der badischen Anilin- und Sodafabrik, D.R.P. 12 K. Nr. 286 395 vom 19. Februar 1910, Nr. 285 765 und Nr. 285 766, zur Darstellung von Ammoniak, bei welchen umgekehrt ein erleichternder Einfluß der Neutralsalze auf den Vorgang der Ammoniakabspaltung durch Basen benutzt wird.

⁴⁾ Trey, Zeitschr. f. physik. Chem. 22 (1897) 424.

⁵⁾ Siehe über den Einfluß gewisser Salze und anderer Stoffe auf saccharimetrische Beobachtungen: Müntz, Compt. rend. 82 (1876) 133, vgl. ferner: Pfribram, Monatsb. f. Chem. 9 (1888) 395.

⁶⁾ Yukichi Osaka, Zeitschr. f. physik. Chem. 35 (1900) 661, hat nur bei der katalytischen Beschleunigung dieses Vorgangs durch Wasserstoffionen und nicht bei der Beschleunigung durch Hydroxyionen einen deutlichen Neutralsalzeinfluß beobachtet

⁷⁾ Kochsalz verhält sich abnorm

⁸⁾ Glover, Journ. Chem. Soc. London 99 (1911) 371, 379

Arbeit über die Bestimmung der scheinbaren Hydratationszahlen mittels Raffinose aufgefundene Verminderung der Rechtsdrehung durch Salze, eine Veränderung, der die bei der Hydrolyse labilere Form in höherem Grade unterliegt als die stabilere Stereoisomere. Wie Armstrong und Wheeler¹⁾ bei dem nämlichen Objekt feststellten, ändert sich die hydrolytische Aktivität der Alkalihalogenide im selben Sinn wie diejenige der entsprechenden Säuren. Wiederum anders verhalten sich Neutralsalze gegenüber der Reaktion zwischen schwefliger Säure und Jodsäure. Landolt²⁾ hat darauf hingewiesen, daß die Salze hier eine selbständige³⁾, wenngleich weit schwächere Beschleunigung als zugesetzte Säuren bewirken, und zwar in der Weise, daß die zunehmende Salzmenge einen schwächer und schwächer werdenden Einfluß ausübt. Erwähnt sei ferner der hemmende Einfluß der Alkalisulfate (Natrium- und Kaliumsulfat) auf die von Ralph Roscoe Enfield⁴⁾ studierte Reduktion der Chlorsäure mittels Ferrosulfat⁵⁾. Sehr interessant ist auch die bei Hypobromiten weit stärker als bei Hypojoditen ausgeprägte Neutralsalzwirkung⁶⁾ bei deren Uebergang in Halogenate. Wie den Chloriden, den Bromiden und den Jodiden die im letzten Kapitel erwähnten spezifischen Einflüsse zukommen, so vermögen dieselben außerdem, gleichwie auch andere Elektrolyte, nach Skrabal eine allgemeine Salzwirkung, die in allen Punkten der spezifischen folgt und nur schwächer als diese ist, auszulösen. Von den beiden miteinander konkurrierenden Reaktionen, der Halogenatbildung:

¹⁾ Armstrong u. Wheeler, Chem. News 103 (1911) 138.

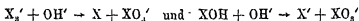
²⁾ Landolt, Sitzungsber. d. preuß. Akad. d. Wiss. zu Berlin, Stück XXX bis LIII, 2. Halbband (1886) 1007; Stück I—XXVII, 1. Halbband (1887) 21; Ber. d. chem. Ges. 20 (1887) 745.

³⁾ Das Neutralsalz wirkt hier wahrscheinlich durch Vermehrung der Dissoziation der beiden miteinander reagierenden Säuren, wodurch die Zahl der reaktionsbeschleunigenden Wasserstoffionen vermehrt wird. Die Wirkung würde auch also jenen im *Allg. Teil*, S. 109—112 eingehend gewürdigten Fällen anreihen, wo eine Verstärkung einer schwachen Säure, wie z. B. der Kohlensäure, durch das Neutralsalz zustandekommt (siehe darüber auch Lormis u. Acree, Amer. Chem. Journ. 46 (1911) 821).

⁴⁾ Ralph Roscoe Enfield, Journ. Chem. Soc. London 97 (1910) 2441; siehe auch Hendrixon, Journ. Amer. Chem. Soc. 26 (1904) 747.

⁵⁾ Die Wirkung der Alkalisulfate soll hier darauf beruhen, daß die betreffenden Salze mit dem Ferrosulfat eine schwerer oxydable Verbindung bilden. Andere Salze, die kein an der Reaktion beteiligtes Ion enthalten, beschleunigen dagegen schwach, Chlorate beschleunigen sehr beträchtlich.

⁶⁾ Skrabal, Monatsh. f. Chem. 32 (1911) 167, 185 und loc. cit. im vorigen Kapitel.



wird dementsprechend die letztere durch Halogenide wie durch Elektrolyte anderer Art beschleunigt, und dieser Beschleunigung muß für die spezifische wie für die allgemeine Salzwirkung ein verzögernder Einfluß gegenüber der erstgenannten Reaktion entsprechen, wie auch sonst jeder Einfluß (OH' -Vermehrung usw.), welcher die eine Reaktion fördert, den damit konkurrierenden Vorgang hemmt¹⁾.

Unter den Begriff des Neutralsalzeinflusses fallen endlich auch gewisse Nebenwirkungen von katalysierenden Säuren.

Da sich der Wasserstoff den Metallen anreihet, so läßt sich der Begriff der Salze auch auf die Säuren ausdehnen, wozu letztere man als Wasserstoffsalze bezeichnen könnte. Danach wäre es an und für sich nicht merkwürdig, daß je nach der Auffassung die Wasserstoffionen gemeinsam mit dem Anion irgendeiner Säure oder das letztere allein auf diese nämliche Säure verstärkend zu wirken vermögen. Es ist denn auch die „Neutralsalzwirkung“ der Säuren die Ursache dafür, daß die Inversionsgeschwindigkeit rascher wächst, als der proportionalen Abhängigkeit von der Säurekonzentration entspricht. Eine 0,5-normale Salzsäure invertiert dementsprechend 6,07mal schneller als eine $\frac{1}{10}$ -normale, während die konzentriertere Lösung nur ungefähr 4,64mal so viel freie Wasserstoffionen enthält wie die verdünntere. Sobald durch hinreichende Verdünnung der Neutralsalzeinfluß der Säuren zum Verschwinden gebracht wird, ist, wie Palmaer²⁾ gezeigt hat, die Inversionsgeschwindigkeit der Wasserstoffionkonzentration genau proportional. Doch ist mit dieser Einreihung der in konzentrierten Säurelösungen beobachteten Anomalien unter dem Neutralsalzeinfluß nur eine Unbekannte durch eine andere ersetzt.

Immerhin kann damit eine Erklärung, die der einen Erscheinung gerecht zu werden vermag, auch für die andere einen Schlüssel bilden.

¹⁾ Für die Jodatbildung hat Skrabal (loc. cit. vorige Fußnote) gefunden, daß die Reaktion bei kleiner OH' - und großer J' -Konzentration durch das Zeitgesetz:

$$-\frac{d(JOH)}{dt} = \frac{[J']}{[OH']} \cdot K(JOH)^2,$$

bei großer OH' - und kleiner J' -Konzentration durch das Zeitgesetz:

$$-\frac{d(JOH)}{dt} = \frac{[J' + e(E)]}{OH'} \cdot K'(JOH)^2$$

wiedergegeben wird, in welcher letzterer Formel E die Elektrolytkonzentration und e angenähert eine Konstante (0,01 für Jod, 0,5 für Brom, das dem zweiten Zeitgesetz Folge leistet) bedeutet.

²⁾ Palmaer, Zeitschr. f. physik. Chem. 22 (1894) 492.

Nun war es zuerst Arrhenius¹⁾, der die auch relativ stärkere Wirkung konzentrierter Säuren auf die Geschwindigkeitskonstante der Rohrzuckerinversion auf einen beschleunigenden Einfluß des undissoziierten Säureanteils zurückzuführen versuchte. In der Folge ist ein derartiger Einfluß der undissoziierten Moleküle so gut wie bewiesen worden von H. Goldschmidt²⁾ für die Esterifikation verschiedener Säuren mit Äthylalkohol und von Bredig³⁾ und seinen Schülern H. Braune⁴⁾ und Snethlage⁵⁾ bei der Säurekatalyse des Diazoessigesters, bei welchen Reaktionen sich ebenfalls die Tatsache herausgestellt hat, daß die Reaktionsgeschwindigkeit rascher zunimmt, als einer Proportionalität der aus der Leitfähigkeit bestimmten Wasserstoffionenkonzentration entspricht⁶⁾. Bei der wie es scheint über das Chlorhydrat verlaufenden Umlagerung des Ätetchloranilids in p-Chloräzetanilid mittels Salzsäure⁷⁾ haben Acree und Johnson⁸⁾ angenommen, daß die Reaktionsgeschwindigkeit der Konzentration der undissoziierten Salzsäuremoleküle proportional sei, und für die Esterverseifung durch Alkalien hat Acree⁹⁾ ebenfalls eine Beteiligung der undissoziierten Basenmoleküle ins Auge gefaßt. Ferner hat Bredig¹⁰⁾

¹⁾ Arrhenius, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 4 (1880) 236; vgl. ferner W. A. Smith, *Ebenda* 25 (1898) 192.

²⁾ H. Goldschmidt, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 70 (1910) 627, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 17 (1911) 684.

³⁾ Bredig, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 18 (1912) 535 (Vortrag vor der deutschen Bunsengesellschaft).

⁴⁾ Braune, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 85 (1913) 170.

⁵⁾ Snethlage, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 85 (1913) 211; *Inaug.-Dissert.*, Karlsruhe 1913, siehe auch Derselbe, *Amer. Chem. Journ.* 48 (1912) 852; *Zeitschr. f. Elektrochem.* 18 (1912) 589.

⁶⁾ Siehe ferner über hierhergehörige Beobachtungen: Goldschmidt, *Ber. d. chem. Ges.* 39 (1906) 711.

⁷⁾ Ueber den Neutralsalzeinfluß auf diese Reaktion siehe Rivett, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 82 (1918) 201; 85 (1918) 113.

⁸⁾ Acree u. Johnson, *Amer. Chem. Journ.* 38 (1907) 265. Ueber eine andere Ansicht über den Mechanismus der Säurewirkung bei dieser Reaktion als die von den genannten Forschern vertretene siehe Orton u. Jones, *Journ. Chem. Soc. London* 95 (1909) 114; *British Assoc. Reports* (1910) 85; Orton, *Proc. Royal Soc. London* 71 (1902) 156; Acree, *Amer. Chem. Journ.* 49 (1918) 845.

⁹⁾ Acree, *Amer. Chem. Journ.* 48 (1912) 861, 49 (1918) 815. In der letzteren Arbeit hat Acree das Verhältnis $\frac{k_m}{k_{OH}}$ (siehe im folgenden) berechnet und bei Natronlauge wie bei Baryt kleiner als 1 gefunden [Braune, loc. cit. Fußnote 4 diese Seite; Kailan, *Monatsh. f. Chem.* 28 (1907) 1163, 1187].

¹⁰⁾ Bredig, loc. cit. Fußnote 3 diese Seite.

dem Gedanken Ausdruck gegeben, daß auch die von Holmberg¹⁾ bei der Einwirkung ungleicher Basen²⁾ auf Dibrombernsteinsäure³⁾ beobachteten Verschiedenheiten nicht einem spezifisch katalytischen Einfluß des Kations, entsprechend Holmbergs Bezeichnung der Erscheinung als Kationenkatalyse, sondern dem undissoziierten Basenmolekül zugeschrieben werden könnten. Daß es sich hier, unabhängig von jeder Theorie über das Wesen der betreffenden Erscheinungen, um einen dem Neutralsalzeinfluß wesensverwandten Vorgang handelt, hat auch Holmberg⁴⁾ selbst angenommen.

Mit unabwiesbarer Deutlichkeit sprechen alle die erwähnten interessanten Beobachtungen dafür, daß die Geschwindigkeit eines in Gegenwart von Säuren und wahrscheinlich auch von Basen sich vollziehenden Prozesses von zwei Faktoren abhängig ist, von der Konzentration der Wasserstoffionen und von der Konzentration der undissoziierten Moleküle der betreffenden Säuren oder Basen. Die katalytische Wirkung der Wasserstoffionen ergibt sich, wie dies zuerst Goldschmidt⁵⁾ bei der Esterifikation von Essigsäure mittels Aethylalkohol in Gegenwart von Pikrinsäure als Katalysator zeigen konnte, als Differenz der Geschwindigkeitskonstante und dem Beitrag, den die nichtdissoziierten Säuremoleküle an die Gesamtgeschwindigkeit leisten. Diese Differenzwerte erwiesen sich als der aus den Leitfähigkeitsmessungen ermittelten Wasserstoffionenkonzentration proportional. Bei der Zersetzung des Diazoessigsäureäthylesters in absolut alkoholischer Lösung in Gegenwart des nämlichen Katalysators, dessen sich Goldschmidt bei seinen im vorigen erwähnten Versuchen bediente, fand Sneathlage⁶⁾ den nach Abzug der Wirkung des undissoziierten Pikrinsäureanteils verbleibenden Wert umgekehrt proportional der Menge der vorhandenen, vermöge ihres gleichen Anions die Dissoziation des

¹⁾ Holmberg, Zeitschr. f. physik. Chem. 79 (1912) 147, 80 (1912) 573, 84 (1913) 451; siehe ferner Johansson, Ebenda 79 (1912) 821, 81 (1912) 573; L. Smith, Ebenda 81 (1912) 339.

²⁾ Sehr bemerkenswert sind auch die Befunde Holmbergs bei Anwendung von Basengemischen.

³⁾ Auch andere halogenierte Säuren, wie die α -Brombuttersäure, sowie ferner die Azetylglukonsäure sind der Verseifung mit Basen, die letztgenannte Verbindung auch der katalytischen Säurespaltung, unterworfen worden.

⁴⁾ Holmberg, Svensk kemisk tidskrift 24 (1912) 94; Zeitschr. f. physik. Chem. 84 (1913) 468.

⁵⁾ Goldschmidt, Zeitschr. f. Elektrochem. 17 (1911) 684.

⁶⁾ Sneathlage, Zeitschr. f. physik. Chem. 85 (1913) 227; Zeitschr. f. Elektrochemie 18 (1912) 539.

Katalysators zurückdrängenden Pikrate. Bei Gegenwart von viel Pikrat kann daher eine vollständige Zurückdrängung der Dissoziation der katalysierenden Säure angenommen werden. Vorausgesetzt, daß diese Annahme richtig ist, würde also die unter diesen Bedingungen beobachtete Geschwindigkeit allein den undissoziierten Molekülen zur Last fallen. Ist außerdem durch eine kinetische Messung mit Säure ohne Salzzusatz die Geschwindigkeitskonstante, die Molekül- + Wasserstoffionenwirkung entspricht, bestimmt worden, so ist damit also zugleich der den Wasserstoffionen zukommende Anteil ermittelt. Diese Beziehungen bringt auch die von Sneath angegebene Formel:

$$k = \gamma \cdot k_H + (1 - \gamma) k_m / C$$

zum Ausdruck.

Es bedeutet darin k die Gesamtgeschwindigkeitskonstante, k_H die durch die Wasserstoffionen, k_m die durch die undissoziierten Katalysatormoleküle bedingte Teilgeschwindigkeitskonstante in einer Normallösung der betreffenden Komponenten, γ bedeutet den Dissoziationsgrad und C die Konzentration des Katalysators in Grammolekülen.

Soweit das Versuchsmaterial von Sneath sowie die nach dieser Richtung hin verwerthbaren Versuche von Goldschmidt¹⁾ und Braune²⁾, die von Sneath mit einbezogen worden sind³⁾, reichen, gelten die nämlichen Beziehungen wie für die Pikrinsäure auch für andere Säuren (Trichloressigsäure, Trinitrobenzoesäure usw.). In welcher Weise sich das gegenseitige Verhältnis der durch die Wasserstoffionen einerseits und die undissoziierten Moleküle andererseits bestimmten Anteile an der Geschwindigkeitskonstante mit der Stärke der katalysierenden Säure verändert, geht aus folgender Tabelle von Sneath hervor (siehe S. 286).

Bei den angegebenen Reaktionen und in gleicher Weise auch bei der Rohrzuckerinversion nimmt demnach das Verhältnis k_m/k_H mit der Affinitätskonstante der Katalysatorsäure zu. Mit zunehmender Stärke der Säure nähert sich daher das Verhältnis dem Wert 1. Bei der Sulfosalizylsäure findet Sneath auf Grund der Versuche von Braune (loc. cit.) Gleichheit der beiden Komponenten und dasselbe Resultat erhält er bei der Einbeziehung der Versuche von Goldschmidt und Thuesen (loc. cit.) für die Esterifizierung der Benzoesäure in methylalkoholischer Lösung. Auf Grund dieser Befunde

¹⁾ Goldschmidt, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 70 (1910) 627

²⁾ Braune, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 85 (1913) 170.

³⁾ Auch die von Goldschmidt u. Thuesen, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 81 (1913) 90, veröffentlichten Resultate über die Esterifizierung in methylalkoholischer Lösung sind von Sneath herangezogen worden.

Reaktion	Katalysator	k_H	k_m	$k_m : k_H$	Affinitätskonstante
Diazomethylester- zersetzung . .	Pikrinsäure	17,0	1,76	0,10	$5,7 \cdot 10^{-1}$
Diazolithylester- zersetzung . .	"	23,7	1,48	0,06	$5,7 \cdot 10^{-1}$
Eisigsäure-Esteri- fikation . .	"	14,1	0,61	0,044	$5,7 \cdot 10^{-1}$
Diazolithylester- zersetzung . .	Trichloressigsäure	21,4	0,036	0,0017	$4,5 \cdot 10^{-6}$
Diazomethylester- zersetzung . .	"	(17,0)	0,036	0,0021	$4,5 \cdot 10^{-6}$
Diazolithylester- zersetzung . .	Trimtrobenzoesäure	19,8	0,024	0,0012	$2 \cdot 10^{-6}$

schließt Sneathlage, daß bei einer noch stärkeren Säure, z. B. Salzsäure in wäßriger Lösung, das Verhältnis so sehr zu Gunsten der undissoziierten Moleküle verschoben sein wird, daß die Geschwindigkeitskonstante in höherem Grade von dieser letzteren als von den Wasserstoffionen abhängig ist, und im Einklang damit hat Acree¹⁾ bei der Berechnung von Versuchsergebnissen von Ostwald²⁾ für Salzsäure, Bromwasserstoffsäure und Salpetersäure gefunden, daß der auf die undissoziierten Moleküle entfallende Anteil k_m an der Geschwindigkeitskonstante 2—3mal so große Werte aufweist als die den Wasserstoffionen zukommende Komponente k_H . Von Reaktion und Lösungsmittel wird nach Sneathlage der Zusammenhang zwischen Affinitätskonstante und dem Quotienten $\frac{k_m}{k_H}$ nicht beeinflusst. Auf eine ganz

analoge Beziehung wie die soeben erörterte war auch seinerzeit Spohr³⁾ bei seinen Untersuchungen über die Beeinflussung der Rohrzuckerinversion durch Neutralsalze gestoßen. Der nach der Deutung der in konzentrierten Säuren beobachteten Anomalien als Neutralsalzeinfluß auch nicht anders zu erwartende Parallelismus kommt in Spohrs Bezeichnung der Neutralsalzwirkung als „einfache Funktion der Inversions- — allgemein Affinitätskonstante“ (der Katalysatorsäuren) in prägnanter Weise zum Ausdruck. Trotz aller Analogie mit den Beobachtungen in konzentrierten Säurelösungen ist aber damit eine Erklärung der Wirkung von Neutralsalzen nur in einem geringen Bruchteil der eingangs aufgezählten Fälle möglich, nämlich jener Fälle, wo der Zusatz eines Neutralsalzes, das ein Ion mit der katalysierenden

¹⁾ Acree, Amer. Chem. Journ. 49 (1918) 845.

²⁾ Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. 31 (1885) 807.

³⁾ Spohr, loc. cit.

Säure gemein hat, eine Verstärkung der Säurewirkung bedingt. So könnte ein Zusatz von Alkalichlorid zur invertierenden Salzsäure, wie dies Snethlage ins Auge gefaßt hat, durch die Zurückdrängung der Dissoziation eine vermehrte Bildung der stärker als die Wasserstoffionen katalysierenden undissoziierten Moleküle veranlassen. Ob aber selbst hier diese Möglichkeit dem Mechanismus der Neutralsalzwirkung gerecht wird, ist eine andere Frage. Denn es muß frappieren, daß bei der Inversion und Esterkatalyse in Gegenwart von Schwefelsäure, wo doch eine ähnliche Zurückdrängung stattfinden müßte, Sulfate eine Abschwächung der Wirkung bedingen, gerade so, wie sie auch im Gegensatz zu den Chloriden die Löslichkeit des Schwefelzinks in den entsprechenden Säuren herabsetzen, wie Ostwald¹⁾ gefunden hat, und wie sie auch hier, entgegen dem Verhalten der Chloride, keine Verstärkung der Säurewirkung gegenüber Methylorange bedingen, wie v. Szyszkowski²⁾ zeigen konnte. Aber selbst wenn man in diesem Fall in dem zweibasischen Charakter oder, wie dies Snethlage (S. 259) annimmt, in einer spezifischen Wirkung des SO_4^{--} -Ions einen ausreichenden Grund für das andersartige Verhalten erblicken könnte, so bliebe doch die Tatsache bestehen, daß Neutralsalze, die kein Ion mit der katalysierenden Säure gemein haben, ebenfalls einer Verstärkung fähig sind, und daß auch Basen einen Neutralsalzeinfluß, der demjenigen der Säuren im allgemeinen entgegengesetzt zu sein scheint, zugänglich sind. Ja dort, wo die Wirkung von säureeigenen und säurefremden Ionen einen Vergleich gestattet, wie dies bei den früher erwähnten Versuchen von Lundén der Fall ist, wird die Esterkatalyse in Gegenwart von Salpetersäure durch Zusatz von Nitraten nur halb so stark erhöht wie durch Zusatz von Chloriden, während die Theorie der Dissoziationszurückdrängung resp. der Bildung undissoziierter Säuremoleküle das entgegengesetzte Resultat erwarten läßt. Von verschiedenen Seiten sind an ungleichen Objekten beobachtete analoge Wirkungen neutraler Salze zusammengestellt worden in dem offenkundigen Bestreben, hier oder dort einen Anhaltspunkt für die Lösung des Rätsels der Salzwirkungen zu gewinnen. So hat Rivett³⁾ darauf hingewiesen, daß die Chloride des Lithiums, Natriums, Kaliums,

¹⁾ Ostwald, Journ. f. prakt. Chem. 19 (1879) 468. Ueber die Löslichkeit von Kalzium- und Zinkoxalat in Säuren, die durch Neutralsalz proportional seiner Konzentration vermehrt wird, siehe Ostwald, Ebenda 22 (1880) 251.

²⁾ v. Szyszkowski, Zeitschr. f. physik. Chem. 78 (1912) 426, 84 (1913) 91; siehe ferner den *Allg. Teil*, S. 110—112, 377, 488.

³⁾ Rivett, Zeitschr. f. physik. Chem. 85 (1913) 113.

Magnesiums, Kalziums und Bariums die Eigentümlichkeit besitzen, die Azetchloranilidumlagerung und die Löslichkeit der *o*-Phtalsäure zu beeinflussen, ebenso wie sie auch die Fähigkeit besitzen, Abweichungen der Gefrierpunktserniedrigungen der Salzlösungen vom Werte:

$$1,855 (1 + n\alpha) C$$

zu veranlassen.

Es bedeuten n die aus jedem Molekül hervorgehenden Ionen, C die Konzentration in Grammolekülen und α den Dissoziationsgrad.

Doch so interessant auch diese Beziehungen sind, so geben sie für den Augenblick noch nichts Positives an die Hand. Vielmehr erweckt das Gebiet der Neutralsalzwirkung den Eindruck, als ob die heterogensten Dinge hier hineingehörten und daß folglich auch die verschiedenartigsten Erklärungsmöglichkeiten, wenigstens vorläufig noch, zu Recht nebeneinander bestehen könnten. Gewisse Tatsachen deuten darauf hin, daß bisweilen Doppelverbindungen zwischen Neutralsalz und katalysierender Säure zustande kommen. v Szyszkowski¹⁾ hat eine solche Theorie herangezogen, indem er mit Hilfe der Annahme einer Bildung von Komplexen der Form $nHBr \cdot mNaBr$, wodurch die aktive Masse der Säure eine Verminderung erfährt, die abnorm geringe Verstärkung des Säureeffekts gegenüber Methylorange erklärt, welche er beim Bromwasserstoff in Gegenwart von Bromiden beobachten konnte, eine Beobachtung, die er in Analogie setzt zu derjenigen von Poma²⁾, wonach bei der Esterspaltung Bromide einen geringeren Einfluß ausüben als Chloride, jedoch einen größeren als Jodide, welche letztere ebenfalls zur Bildung von Doppelverbindungen mit Jodwasserstoff neigen könnten. Obschon es sich hier mehr um die Erklärung einer Nebenerscheinung handelt, ist es nicht unmöglich, daß die Theorie auch in anderen Fällen gute Dienste zu leisten vermöchte.

In anderen Fällen wiederum kann eine physikalische Ursache den Neutralsalzeinfluß bedingen, wie dies außer den schon erörterten Mediumveränderungen durch Alteration des Binnendruckes oder durch Elektrostriktion, Biltz³⁾ bei der durch eine gesättigte Kochsalzlösung bewirkten Verschärfung der Zuckerprobe von Campani annimmt. Nach Biltz färbt man die Kochsalzlösung mit einigen Tropfen Fehlingscher Lösung schwach bläulich, erhitzt zum Sieden und überschichtet sorgfältig mit dem fraglichen Harn. In der Berührungs-

¹⁾ v. Szyszkowski, Zeitschr. f. physik. Chem. 84 (1918) 91

²⁾ Poma, Meddelanda Nobelinstitut Stockholm 2 (1912) 1.

³⁾ Biltz, Pharm. Zentralh. 17 (1876) 895

zone tritt nun die rote Farbe mit außerordentlicher Schärfe zutage, da die schwere Kochsalzlösung die Mischung beider Flüssigkeiten verhindert.

Doch wenn auch die erwähnten Erklärungsmöglichkeiten diesem oder jenem Neutralsalzeinfluß gerecht zu werden vermögen, so sind doch gerade die typischsten, zu Eingang dieses Kapitels erwähnten Beispiele hierdurch dem Verständnis nur wenig näher gerückt worden, da keine der Erklärungen die spezifischen Eigentümlichkeiten, die jene Neutralsalzkatalysen aufweisen, berücksichtigt. Das frappanteste ist hier offenbar die Gegensätzlichkeit im Verhalten der Chloride und Nitrate einerseits, der Sulfate anderseits, die im Licht der Tatsache, daß Beschleuniger von Wasserstoffionenkatalysen Verzögerer von Hydroxylionenkatalysen sind, noch besondere Bedeutung erlangt. Daß dies Verhalten mit dem inneren Wesen der Neutralsalzwirkung verknüpft ist, kann keinem Zweifel unterliegen, und es muß daher auch hier der Angelpunkt aller Erklärungsversuche liegen. Diese letzteren werden nun offenbar in drei Gruppen einzuteilen sein, je nachdem die Neutralsalzwirkung auf eine Beeinflussung des Katalysators, auf eine Beeinflussung des in Umwandlung begriffenen Substrats oder auf eine Beeinflussung beider Faktoren zurückgeführt wird, und es fragt sich dann weiter, welche Eigentümlichkeiten des betreffenden Neutralsalzes und des Faktors, auf welchen das Salz seinen Einfluß ausübt, für das Zustandekommen der spezifischen Wirkung verantwortlich gemacht werden können. Der Unterschied zwischen Chlornatrium und Natriumsulfat kann nur im Anion liegen, und da die ungleiche Wertigkeit der Anionen eines der wesentlichsten Unterscheidungsmerkmale darstellt, so wird man diesem Umstand große Wichtigkeit beimessen dürfen. Es schließen sich dann die weiteren, eng ineinandergreifenden Fragen an: Aus welchem Grund ist das mehrwertige Anion zu andersartiger Wirkung befähigt als das einwertige und warum ist dieser Einfluß bei Wasserstoffionen- und Hydroxylionenkatalysen entgegengesetzt. Hier kann nur Sinn und Größe der elektrischen Ladung der beteiligten Ionen in Betracht fallen. Es ist einleuchtend, daß freie Wasserstoffionen vermöge ihrer positiven Ladung durch ein negatives Ion entgegengesetzt beeinflußt werden wie die gleichgeladenen Hydroxylionen, und daß sich der Grad dieser entgegengesetzten Beeinflussung nach der Größe der elektrischen Ladung richtet. Da das Kation demgegenüber bei den in der überwiegenden Mehrzahl studierten rein chemischen Neutralsalzeinflüssen einwertig ist, so vermag es nur die Wirkung des einwertigen Chlorions zu kompensieren und

eventuell zu überkompensieren¹⁾, nicht aber die Wirkung eines mehrwertigen Anions, wenigstens dann, wenn die im Gebiet der Kolloide bewährte Wertigkeitsregel von Schulze²⁾ eine unter Umständen auch gegenüber nichtkolloidalen Objekten sich äußernde Eigentümlichkeit der Ionen beherrscht³⁾. Man könnte sich dann vorstellen, daß das Sulfat ion auf Rohrzuckerinversion und Esterkatalyse aus dem Grund verzögernd einwirkt, weil es vermöge seiner erheblichen elektrischen Ladung die entgegengesetzt geladenen H⁺-Ionen gleichsam von ihrem Substrat ablenkt, indem es der Ausscheidung derselben aus der Lösung durch die der Hydrolyse von Ester oder Rohrzucker wahrscheinlich vorausgehende Verankerung an den Hydriolyten einen elektrostatischen Zug entgegensetzt. Demgegenüber könnte die Ausscheidung der Hydroxylionen durch die Abstoßung von seiten der gleichgeladenen Sulfat anionen begünstigt und damit die Anlagerung an das Substrat erleichtert werden. In ähnlicher Weise wäre es auch möglich, daß die Anlagerungsprodukte selbst bzw. deren aktive, den Zerfall erleidende Ionen, durch das Sulfat anion eine dem Sinne nach entgegengesetzte Beeinflussung erfahren, die sich in einer Begünstigung oder einer Hemmung des hydrolytischen Zerfalls äußert, und es könnte endlich die Beeinflussung des Katalysators und des Substrats nebeneinander

¹⁾ Eine solche Überkompensation könnte die Ursache der Beschleunigung von H-Ionenkatalysen und der Verzögerung von OH⁻-Ionenkatalysen sein.

²⁾ Schulze, Journ. f. prakt. Chem. 25 (1882) 431, 27 (1884) 320.

³⁾ Um welch enorme Differenzen es sich hier handeln kann, zeigt die Tabelle von Freundlich (siehe Hober, Die physikalische Chemie der Zelle und der Gewebe, 2. Aufl., Leipzig 1906, S. 220), welche die füllende Wirkung, die Kationen gegenüber dem negativen Kolloid As₂S₃ ausüben, zum Ausdruck bringt:

Füllende Minimal- konzentration der Salze		Füllende Minimal- konzentration der Salze
71,2 Millimole NaCl		0,964 Millimole BaCl ₂
67,0 " KJ		0,956 " ZnCl ₂
61,1 " NH ₄ NO ₃		1,18 " ZnSO ₄
43,9 " HCl		0,180 " AlCl ₃
42,0 " $\frac{1}{2}$ H ₂ SO ₄		0,137 " Al(NO ₃) ₃
0,986 " BeCl ₂		0,133 " $\frac{1}{2}$ Ce ₂ (SO ₄) ₃
1,18 " MgSO ₄		0,131 " Th(NO ₃) ₄
0,945 " Ca(NO ₃) ₂		

Zweiwertige Ionen zeigen danach ein selbst 70- und mehr Mal größeres Füllungsvermögen als einwertige; siehe ferner hierüber: Hardy, Zeitschr. f. physik. Chem. 33 (1900) 385, Bechhold, Ebenda 48 (1904) 406, Neisser u. Friedemann, Münch. med. Wochenschr. (1904), Nr. 19; Hardy u. Whetham, Journ. of physiol. 24 (1899) 301.

hergehen. In jedem Fall würde nach der hier vertretenen Auffassungsweise der Neutralsalzeinfluß unter den Begriff des „Ionenantagonismus“ fallen.

Der Ionenantagonismus.

Schon im *allgemeinen Teil* (S. 355, 356) wurden hiehergehörige Erscheinungen erwähnt. Wie der Name zum Ausdruck bringt, sind unter Ionenantagonismus die Gegenwirkungen verschiedener Ionen zu verstehen, wobei es sich um gleichgeladene und ungleichgeladene, gleichwertige und ungleichwertige Ionen handeln kann. Unter diesen Begriff fallen die gegenseitigen Hemmungen, welche die einwertigen Alkalkationen und die zweiwertigen Erdalkalkationen aufeinander ausüben. Zunächst sei hier, als den bisher erwähnten Neutralsalzwirkungen am nächsten stehend, des interessanten Befundes von Holmberg (loc. cit.) gedacht, daß sich bei den von ihm studierten „Kationenkatalysen“ das Gemisch von Natronlauge und Bariumhydroxyd als schwächer wirksam erwies als die Komponenten. Ob es sich hierbei allerdings um die dem Verständnis Schwierigkeiten bereitende Gegenwirkung des ein- und zweiwertigen Kations handelt oder um die ohne weiteres verständliche Abschwächung des Effekts der negativen Hydroxyionen durch das vermöge seiner Zweiwertigkeit stark wirksame positive Bariumion, läßt sich vorläufig nicht entscheiden¹⁾. Mit größerer Sicherheit scheint es sich um einen Antagonismus ein- und zweiwertiger Kationen zu handeln bei dem Befund von Pauli²⁾, nach welchem alle Alkalisalze die Koagulation verdünnter Zinksulfatlösungen zu hemmen vermögen. Ferner sei hier angeführt, daß, während Arsensulfid durch ein Gemisch von ausschließlich einwertigen oder ausschließlich zweiwertigen Kationen in der Weise ausgefällt wird, daß die einzelnen Ionen ihre Wirkung addieren, Linder und Picton³⁾ bei einem Gemisch von

¹⁾ Welche Bedeutung dem Antagonismus zwischen positiven und negativen Ionen auch bei ein und demselben Salz zukommt, geht aus einem der vielen glänzenden Versuche von Loeb, *Amer. Journ. Physiol.* 6 (1902) 411, hervor. Es ist für den Frochmuskel keineswegs gleichgültig, in welcher Ionenverbindung ihm die Natriumionen, an deren Gegenwart seine Erregbarkeit gebunden ist, zugeführt werden. In Verbindung mit dem einwertigen Azetat ion bleibt die Erregbarkeit 24–25 Stunden, in Gegenwart des zweiwertigen Sulfations 17 bis 19 Stunden, und in Gegenwart des dreiwertigen Citrat anions dagegen nicht einmal 3 Stunden erhalten, wenn nicht Chlorkalzium zugegen ist, das auch hier schützend zu wirken vermag (vgl. im folgenden).

²⁾ Pauli, *Hofmeisters Beitr.* 6 (1905) 233.

³⁾ Linder u. Picton, *Journ. Chem. Soc.* 67 (1895) 68.

einwertigen und zweiwertigen Kationen einen geringeren Einfluß feststellten ¹⁾. Auf ähnliche Verhältnisse stießen Koch ²⁾ sowie Handovsky und Wagner ³⁾ beim Lecithin ⁴⁾ und Pauli ⁵⁾ beim Eiweiß ⁶⁾. Als ein Beispiel für die Gegenwirkung zweiwertiger Kationen sei erwähnt, daß Kalziumsalze, insbesondere Chlorkalzium, die Ausfällung des Strontiumsulfats aus den mit Schwefelsäure versetzten Strontiumsalzlösungen ⁷⁾ hindern.

Soweit es sich bei den vorliegenden Beispielen von Ionenantagonismus um natürliche Kolloide, insbesondere Eiweißkörper handelt, spielt die Ladung und Umladung des Eiweißes durch den Zusatz eines

¹⁾ Diesen Einfluß läßt die folgende Tabelle erkennen, in der die zur Ausfällung einer bestimmten Menge Eisensulfid notwendigen Strontiumchloridquantitäten angegeben sind, wenn wechselnde Mengen Alkalichlorid zugesetzt werden.

	4,40 SrCl ₂	berechnet:
0,80 KCl + 4,90 "	"	4,20 SrCl ₂
1,20 " + 5,55 "	"	3,60 "
2,70 " + 5,65 "	"	2,60 "
3,00 " + 5,30 "	"	2,40 "

²⁾ Koch, Zeitschr. f. physiol. Chem. 37 (1902) 181.

³⁾ Handovsky u. Wagner, Biochem. Zeitschr. 31 (1911) 82, zeigten, daß durch Neutralsalze sowohl die Fällung des Lecithins durch Salzsäure, wie die Globulinlecithinausfällung gehemmt wird, was vielleicht in Zusammenhang mit der Herabsetzung der Viskosität wäßriger Lecithinemulsionen durch Salze steht.

⁴⁾ 5 cem 0,005-n Lecithin + 5 cem 0,2-n Ca(NO₃)₂ + 5 cem H₂O, Niederschlag

"	"	"	"	"	"	5-n NaCl, kein Niederschlag
"	"	"	"	"	"	0,1-n NaCl, Niederschlag
"	"	"	"	"	"	2,5-n KCl, kein Niederschlag.

⁵⁾ Pauli, Hofmeisters Beitr. 5 (1908) 27.

Eiweiß in:	Beschaffenheit d. Lösung
⁶⁾ 1,0-norm. Ca(CNS) ₂	milchig getrübt
" " " + 2,0 norm. CH ₃ COONH ₄	klar
" " " + " CH ₃ -COONa	klar, einige Flöckchen
" " " + " NaCl	milchig opak
" " " + " NH ₄ Cl	klar.

⁷⁾ Nach Classen, Handb. d. anal. Chem., Qualitative Analyse, Stuttgart 1906, S. 97, gelingt die Trennung von Strontium und Barium in der Weise, daß man zu der die Salze der beiden Metalle enthaltenden Flüssigkeit einige Tropfen Essigsäure setzt und dann soviel Kaliumchromat zugebt, bis die Lösung nicht mehr nach Essigsäure riecht. Es sind nun Kaliumacetat, Kaliumdichromat und Kaliumchromat nebeneinander vorhanden. Die beiden erstgenannten Salze verhindern die Fällung des Strontiums durch Kaliumchromat, während die Chromatfällung des Bariums durch diese Agenten nicht alteriert wird.

große Rolle, da mit dem Wechsel der Ladung (sei es, daß die Positivierung durch Zusatz von H^+ -Ionen oder durch Zusatz von Erdalkalisalz ¹⁾ bedingt ist) gemäß den Forderungen der Hardyschen Regel ein totaler Wechsel der Fällungsbedingungen stattfindet ²⁾. Vielleicht

¹⁾ Siehe Billitzer, Zeitschr. f. physik. Chem. 51 (1905) 155; Pauli, Hofmeisters Beitr. 7 (1906) 531

²⁾ Während das anodische Eiweiß durch Salze mit mehrwertigem Kation ausgefällt wird (es koagulieren sofort $Al_2(SO_4)_3$, $Cd(NO_3)_2$, CaO , $CaCl_2$, bei schwachem Erwärmen $MgSO_4$, $BaCl_2$, $CaCl_2$), Salze mit mehrwertigem Anion und einwertigem Kation, wie Na_2SO_4 und K_2SO_4 , dagegen wirkungslos sind, zeigt, wie Hardy, Zeitschr. f. physik. Chem. 33 (1900) 885, fand, das kathodische Eiweiß das umgekehrte Verhalten. Salze mit mehrwertigem Anion, $Al_2(SO_4)_3$, $CaSO_4$, K_2SO_4 , Na_2SO_4 und $MgSO_4$, koagulieren sofort, Salze mit mehrwertigem Kation, $CaCl_2$, $Cd(NO_3)_2$, $BaCl_2$, dagegen nicht. (Gegenüber den nämlichen Salzen machen sich zwischen Säureeweiß und Laugeneiweiß große Differenzen in bezug auf die fallende Minimalkonzentration des Salzes geltend, wie Pasteur und, Ann. d. Inst. Pasteur 15 (1901) 85, bei Eiweiß von *Picea excelsa* festgestellt hat.

Aus saurer Lösung	Aus alkalischer Lösung
0,325 Mol NaCl	0,148 Mol NaCl
0,200 „ NaBr	0,200 „ NaBr
0,116 „ NaNO ₃	wirkungslos NaNO ₃
0,099 „ NaJ	bei den geprüften NaJ Konzentrationen

Auch Pauli, Pfügers Archiv 78 (1899) 315; Hofmeisters Beitr. 3 (1902) 225, 5 (1903) 27, 7 (1906) 543; Natw. Rundschau 21 (1906), siehe ferner Billitzer, Zeitschr. f. physik. Chem. 51 (1905) 154, hat eine Umkehrung der Reihenfolge, in welcher einwertige Anionen und Kationen auf Fühner-eiweiß fälegend wirken, mit der Reaktion des Mediums erhalten:

Säureeweiß:	
Fällungsbefördernd	$CnS > J > Br > NO_3 > Cl > CH_3-COO$
„	$Na > K > NH_4$
Laugeneiweiß:	
Fällungsbefördernd	$Cl > Br > NO_3 > J$
„	$NH_4 > K > Na$
Eiweiß ohne Zusatz:	
Fällungsbefördernd.	$CH_3-COO > Cl > NO_3 > Br > J > CNS$
„	$Na > K > NH_4$

Das letztgenannte Eiweiß zeigt nur eine Umkehrung der Anionenreihe gegenüber dem Säureeweiß und hält also gleichsam die Mitte. Siehe über das Verhalten des Eiweißes allein auch Hofmeister, Archiv f. exp. Pathol. u. Pharmacol. 28 (1891) 210. Es sind dies, wie Höber in seinem ausgezeichneten Werk (loc. cit. S. 241) betont, die nämlichen Reihen, die man auch erhält für die Löslichkeitsbeeinflussung (bei H_2 , CO_2 , N_2O , H_2S , C_2H_5OH , $CH_3-COOC_2H_5$, C_6H_5-SCN), für die Herabsetzung der inneren Reibung von Salzlösungen (Spüfung, Pogg Ann 159 (1876) 1; Slotte, Wied. Ann. 14 (1881) 13; Wagner, Zeitschr. f. physik.

wird sich der Ionenantagonismus an biologischen Objekten, ebenfalls mit einer Umladung der protoplasmatischen Kolloide in Zusammenhang bringen lassen, jener Ionenantagonismus, wie er in der Entgiftung reiner Kochsalzlösungen¹⁾ durch Zusatz von Salzen mit mehrwertigem Kation²⁾ vorliegt, gleichviel, ob diese Salze normale Komponenten des Meerwassers³⁾: CaCl_2 , MgSO_4 , MgCl_2 sind, wie bei den interessanten Versuchen von Wolfgang Ostwald⁴⁾ am *Gammarus pulex* de Geer oder geringe Mengen⁵⁾ eines beliebigen Erdalkalisalzes oder Schwermetallsalzes, wie bei den schönen Versuchen von Loeb⁶⁾ am *Fundulus heteroclitus* und denjenigen von Lillie⁷⁾ an den Cilien der Larvenform

Chem. 5 (1890) 81], für die Beeinflussung von Rohrzuckerinversion und Esterkatalyse (siehe im vorigen dieses Kapitel) und für die Dissoziationsteigerung schwacher Säuren [Arrhenius, Zeitschr. f. physik. Chem. 31 (1899) 197; Zeitschrift f. Elektrochem 6 (1899) 10].

¹⁾ Auch in physiologischer Konzentration.

²⁾ Daß auch Salze mit einwertigem Kation entgiftend wirken, beweisen die schonen Untersuchungen von Loeb u. Wasteneys, Biochem. Zeitschr. 31 (1911) 450, 32 (1911) 155, aus denen hervorgeht, daß die Giftwirkung des Chlokaliums gegenüber dem *Fundulus heteroclitus* durch sehr geringe, für sich allein wirkungslose Kochsalzkonzentrationen gesteigert wird, während große Chlorkaliumquantitäten (mindestens 17 Mol. NaCl pro Mol. KCl) das Chlokalium entgiften. Im Meerwasser, welches für die verschiedensten Objekte, so z. B. auch für die Erhaltung der Herztätigkeit der Schildkröte die optimale Mischung der antagonistisch sich beeinflussenden Salze, NaCl, KCl, CaCl_2 etc. [siehe Loeb, Ebenda 26 (1911) 275] darstellt, beträgt das Verhältnis $\frac{C_{\text{KCl}}}{C_{\text{NaCl}}}$, der sog. Entgiftungskoeffizient

nach Vernon $\frac{1}{12}$ und van't Hoff hat den Wert 2,2 Mol. KCl auf 100 NaCl gefunden. Doch darf nach Loeb u. Wasteneys, Ebenda 33 (1911) 480 dieses Verhältnis nicht unter $\frac{1}{12}$ herabgehen, da sonst das Tier an Kochsalzvergiftung stirbt. Daß es sich hierbei um eine Wirkung und Gegenwirkung von Kationen handelt, schließen die genannten Forscher aus dem Umstand, daß K_2SO_4 doppelt so stark giftig wirkt wie eine äquimolekulare KCl-Menge und daß Na_2SO_4 seinerseits das KCl doppelt so stark antagonistisch zu beeinflussen vermag wie NaCl. Ganz analoger Art ist die Entgiftung, welche nach Mathison, Journ. of physiol. 42 (1911) 471, NaCl auf die Herzwirkung der Kaliumsalze ausübt.

³⁾ Die an die Stelle der physiologischen Kochsalzlösung mehr und mehr tretende Ringer-Loockesche Lösung entspricht in ihrer Zusammensetzung dem Meerwasser.

⁴⁾ Wolfgang Ostwald, Pflügers Archiv 106 (1905) 568.

⁵⁾ Es sind um so geringere Mengen zur Entgiftung notwendig, je höher die Wertigkeit der Kationen und je geringer die elektrolytische Lösungstension ist.

⁶⁾ Loeb, Amer. Journ. Physiol. 6 (1902) 411, Pflügers Archiv 86 (1901) 68, Loeb u. Gies, Pflügers Archiv 93 (1902) 246; Loeb u. Wasteneys, Biochem. Zentralbl. 33 (1911) 480.

⁷⁾ Lillie, Amer. Journ. Physiol. 5 (1901) 56, 7 (1902) 25, 10 (1904) 419.

von Aienicola, oder endlich bei analogen Gegenwirkungen ¹⁾ zwischen dem Einfluß des Kochsalzes ²⁾ und demjenigen des Kalziumchlorids ³⁾

¹⁾ Solche Gegenwirkungen sind im Spiele bei der Herabdrückung zur Norm der von O. Warburg festgestellten Atmungsteigerung der Seegелеiter in reiner Kochsalzlösung durch einen Chlorkaliumzusatz [siehe Meyerhof, Biochem. Zeitschrift 33 (1911) 291. Ueber die Beeinflussung der pflanzlichen Atmung durch Neutralsalze siehe Zaleski u. Reinhard, Ebenda 27 (1910) 150, und Reinhard, Ber. d. chem. Ges. 28 (1910) 451], bei der Hemmung, welche Kalziumsulfate nach Chiari u. Januschka, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmacol. 65 (1911) 120, auf die Transsudat- und Exsudatbildung durch Jodnatrium (Thiocinamin und Diphtherietoxin verhalten sich dem NaJ analog) ausüben, bei der im *Allyl Teil*, S. 356 erwähnten hemmenden Wirkung der Kalziumsalze auf die durch Injektion von NaCl erzeugte Glykosurie [Pavy u. Godden, Journ. physiol. 43 (1911) 199; Wilenko, Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmacol. 66 (1911) 148], bei der Verhinderung der durch Injektion von Kochsalz (oder Adrenalin) erzeugten Fieber durch Chlorkalzium [H. Freund, Ebenda 65 (1911) 225], bei der von Joseph u. Meltzer, Amer. Journ. Physiol. 29 (1911) 1, festgestellten Wiederherstellung der durch Kochsalzlösung aufgehobenen Erregbarkeit des Froeschmuskels durch Chlorkalzium und umgekehrt. Ein ähnlicher Antagonismus des mehrwertigen Kations ist vielleicht auch die Ursache der von Carlson u. Clara Jacobson, Amer. Journ. Physiol. 25 (1910) 403, 26 (1910) 407, 28 (1911) 133, beobachteten Herabsetzung der Symptome der Parathyreoidetanie und in geringerem Maße der Ammonaktanie durch Kalzium- und Strontiumsalze sowie der Beobachtung von Alice Hahn, Archiv f. Anat. u. Physiol. (Waldeyer-Engelmann), Physiol. Abt. (1910), Suppl.-Bd., 199, daß Magnesiumsulfat die Erregbarkeit des Froeschherzens so stark herabzusetzen vermag, daß die natürlichen Reize keine Pulse mehr auszulösen vermögen. Die Nervenirregbarkeit wird ebenfalls aufgehoben, eine Wirkung, auf der offenbar der von Meltzer entdeckte, geradezu frappant heilende Einfluß der Magnesiumsulfatinjektionen (Kocher, Direktor der chirurgischen Klinik Bern verwendet eine 25%ige Lösung) bei Tetanus basiert. Hier anzuführen wäre wohl auch der Antagonismus der Kalziumsalze gegenüber dem neurotoxischen Kobragift [Bang u. Overton, Biochem. Zeitschr. 31 (1911) 248]. Auch die von Pauli, Beitr. z. chem. Physiol. u. Pathol. 6 (1905) 233, beobachtete Hemmung der Bildung von Zinkproteinverbindungen durch Neutralsalze konnte als ein Ionenantagonismus vom selben Typus gedeutet werden. Einen Beitrag zur Frage der Gegenwirkung zweiwertiger Kationen haben die Arbeiten von Mines, Journ. of Physiol. 40 (1910) 327, 42 (1911) 251, 309, geliefert und Bielecki, Compt. rend. 152 (1911) 1875, hat einen entgegengesetzten Einfluß von Ca-Salzen einerseits, Kalium-, Natrium-, Ammonium- und Magnesiumsalzen andererseits auf die Wirkung der Bac. anthracis-Protease festgestellt, indem die erstgenannten den Verlauf fördern, die letzteren hemmen. Vielleicht läßt sich auch die Entgiftung, welche Säuren durch Kochsalz und in noch viel höherem Maße durch Chlorkalzium erfahren (siehe Loeb u. Wasteneys, Biochem. Zeitschr. 33 (1911) 489), als Kationenantagonismus (Salzkation gegenüber H) deuten. Erwähnt sei jedoch an dieser Stelle, daß auch dasselbe Salz mit einem Wechsel seiner Konzentration ganz entgegengesetzte Wirkungen auszulösen vermag. So fand

Die analytischen Anwendungen der Neutralsalzkatalyse.

1. Störungen durch Neutralsalze.

Bei den im ersten Abschnitt dieses Kapitels erwähnten Beispielen kann der Neutralsalzeinfluß analytisch als störendes Moment in Betracht kommen. Wird z. B. Rohrzucker in einer neutralsalzhaltigen Lösung invertiert, so ist darauf Rücksicht zu nehmen, daß die Inversionsgeschwindigkeit bei den stärksten Säuren um ca. 10 % erhöht wird, wenn eine äquivalente Menge des Kaliumsalzes der verwendeten Säure zugegen ist¹⁾. Eine positive Verwendung der genannten Beschleunigungen zur Bestimmung der Menge der in einer Lösung vorhandenen Neutralsalze kennt dagegen die analytische Praxis bisher auch dort noch nicht, wo die verursachte Beschleunigung der vorhandenen Neutralsalzmenge proportional ist.

2. Neutralsalze als Hilfsmittel zur Beschleunigung oder Verstärkung analytisch wichtiger Reaktionen.

a) Farbenreaktionen.

In anderen Fällen hat die Beschleunigung durch Neutralsalze als reaktionsbegünstigender Faktor praktische Bedeutung erlangt. Meineke^{2a)} und Skrabal^{2a)} fanden, daß die Jodstärkereaktion nicht allein durch Jodide, sondern auch durch andere Elektrolyte sehr erheblich verstärkt und vor einem Angriff des Alkalis geschützt wird (Skrabal), und Washburn⁴⁾ stellte fest, daß hierbei äquivalente Quantitäten verschiedener Salzanionen gleich intensive Wirkung besitzen⁵⁾. Ferner gelang O. Mayer⁶⁾ noch der Nachweis

Burridge, Journ. of Physiol. 41 (1910) 285, 42 (1911) 359, daß 0,05—0,225%iges Chlorkalium einen ermüdenden Einfluß auf Muskeln ausübt, während größere Konzentrationen (1,5—5%ig) Muskelkontraktion und Tetanus bedingen (vgl. ferner S 294, Fußnote 2).

²⁾ Eventuell auch andere Halogenide.

⁴⁾ Strontiumchlorid verhält sich analog

¹⁾ Vgl. z. B. Nernst, Theoretische Chemie, Stuttgart 1908, S. 588.

^{2a)} Meineke, Chem.-Ztg. 18 (1894) 157.

^{2a)} Skrabal, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. Wien, Abt. 2 b 120 (1911) 635.

⁴⁾ Washburn, Journ. Amer. Chem. Soc. 30 (1908) 81.

⁵⁾ Hier wie bei der Elektrolytwirkung, welche Skrabal bei den Vorgängen in Bleichungen studiert hat, dürfte die von diesem Forscher vermutete Abhängigkeit von der Zahl der in der Lösung vorhandenen Coulombs in Betracht kommen.

⁶⁾ O. Mayer, Pharm. Zeitung 50 (1905) 1001.

von 0,01 % Azetessigsäure $\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—COOH}$ im Harn, indem er den letzteren mit dem gleichen Volumen einer Mischung von 5 cem des officinellen Liqueur ferri sesquichlorati mit 5 cem Kochsalzlösung überschichtete, worauf bei Gegenwart der Azetessigsäure ein rosafarbener Ring auftrat¹⁾. Des weiteren vermag Kochsalz bei dem Nachweis der Nitrats durch die Indigoprüfung die Empfindlichkeit der Reaktion beträchtlich zu erhöhen, und zwar lassen sich nach Wagner²⁾ in der unemigedampften Lösung in Gegenwart von Kochsalz noch $\frac{1}{10}$ mg Salpeter nachweisen, während ohne Kochsalzzusatz die Empfindlichkeitsgrenze bei $\frac{1}{100}$ mg erreicht ist³⁾.

Ebenso ist die Nitritnachweismethode von Griesß⁴⁾, die bekanntlich auf der intensiven Gelbfärbung beruht, die eine Lösung von Metadiamidobenzol in Essigsäure oder Schwefelsäure in Gegenwart von Nitrit erleidet, einer Beeinflussung durch Salzzusatz zugänglich; denn Wurster⁵⁾ hat gezeigt, daß ein Zusatz von Ammoniumazetat⁶⁾ die Reaktion bedeutend empfindlicher gestaltet. Natriumazetat und Essigsäure dienen ferner nach Mc Kim Marriott und C. G. L. Wolf⁷⁾ dazu, um die Farbenreaktion der Salizylsäure mit Eisenchlorid so zu verändern, daß eine tiefrote Färbung entsteht, die Gregory⁸⁾ zur kolorimetrischen Bestimmung kleiner Eisenmengen in Kupferlegierungen in Vorschlag gebracht hat⁹⁾.

¹⁾ Einer Verwechslung mit Salizylsäure kann durch Ausschütteln der letzteren mit Chloroform begegnet werden.

²⁾ Wagner, Zeitschr. f. anal. Chem. 20 (1881) 329.

³⁾ Boussingault, Ann. chim. phys. [8] 48 (1856) 158, gibt an, daß noch bei einer Verdünnung der wäßrigen Salpeterlösung von 1:850 000 eine salzsaure Indigolösung entfärbt wird, wenn nicht größere Quantitäten organischer Substanzen, welche die Reaktion hemmen, zugegen sind. Nach dem Eindampfen lassen sich, gemäß den Angaben desselben Forschers, noch $\frac{1}{100}$ mg Natriumnitrat erkennen.

⁴⁾ Griesß, Ber. d. chem. Ges. 11 (1878) 624; siehe ferner Preuß. u. Tiemann, Ebenda 11 (1878) 627.

⁵⁾ Wurster, Ber. d. chem. Ges. 22 (1889) 1909.

⁶⁾ Dasselbe Salz findet Verwendung bei der Bestimmung der Phosphorsäure und der Metalle der Kalium- und Bariumgruppe nebeneinander, de Koninck, Lehrb. d. qual. u. quant. chem. Analyse, Bd. 2, Berlin 1904, S. 561.

⁷⁾ Mc Kim Marriott u. C. G. L. Wolf, Journ. of Biol. Chem. 1 (1907 bis 1908) 451.

⁸⁾ Gregory, Proc. Soc. Chem. London 23 (1907) 306.

⁹⁾ Blei, welches die Reaktion stört, muß zuvor als Sulfat abgeschieden werden. Zur Eliminierung der störenden blauen Farbe der Kupfersalze wird verdünnte Zinkkaliumlösung zugesetzt.

Eine kalt gesättigten Lösung von neutralem Natriumsulfit, in der Pyrogallol aufgelöst ist, bedient sich auch Aliamet¹⁾ bei der von ihm empfohlenen Reaktion auf Kupfersalze. Noch $\frac{1}{1000000}$ g Kupfersulfat läßt sich so durch das Auftreten einer bläulichen Färbung nachweisen, während in Abwesenheit von Natriumsulfit die Reaktion eine weit geringere Empfindlichkeit besitzt.

Als Nachweismethode für Pyrogallol, Gallussäure und Tannin hat das weitere Nasse²⁾ angegeben, daß diese Stoffe mit Jodlösung eine vorübergehende aber intensive purpurrote Fällung erzeugen, wenn in der Lösung neutrale oder saure Salze zugegen sind, die für sich allein weder eine Fällung noch eine Färbung bewirken. Andere Körper sollen die Reaktion nicht geben. Nichtsdestoweniger ist dieselbe, nach Nasses eigenen Angaben, bei der Untersuchung von Pflanzensäften häufig nicht zuverlässig.

Unzuverlässig ist die ebenfalls an dieser Stelle anzuführende, von Wurster³⁾ aufgefunden Reaktion auf Wasserstoffperoxyd, vermittle α -Naphthylamin und Kochsalz⁴⁾; denn Ozon, salpetrige Säure, Eisenchlorid und andere Substanzen vermögen dieselbe bläuliche Färbung zu geben. Diese Färbung tritt nach einigen Minuten auf, wenn man zu einer wasserstoffperoxydhaltigen Flüssigkeit etwas α -Naphthylamin hinzugibt, das in 50%iger Essigsäure gelöst ist, und hierauf etwas Kochsalz in gelöster oder fester Form⁵⁾. Weder das Naphthylamin, noch das Kochsalz vermögen für sich allein mit Wasserstoffperoxyd eine Färbung zu geben.

Wurster⁶⁾ ist es auch gewesen, der bei der Eiweißreaktion von Adamkiewicz⁷⁾ mit Eisessig und Schwefelsäure festgestellt hat, daß die Reaktion durch Zusatz einiger Kochsalzkristalle sicherer und schöner gestaltet werden kann.

¹⁾ Aliamet, Bull. Soc. Chim. Paris [Nouv. Ser.] 47 (1887) 754.

²⁾ Nasse, Ber. d. chem. Ges. 17 (1884) 1166.

³⁾ Wurster, Ber. d. chem. Ges. 22 (1889) 1910.

⁴⁾ Siehe Birckenbach, Die Untersuchungsmethoden des Wasserstoffperoxyds. Bd. VII der Sammlung: „Die chemische Analyse“, Stuttgart 1909, S. 86.

⁵⁾ Ist die Wasserstoffperoxydlösung sehr stark verdünnt, so muß sie erst mit ein paar Tropfen Ammoniak und ein wenig festem Kochsalz zur Trockne verdampft werden. Der Rückstand gibt dann, wenn er mit der Naphthylaminlösung versetzt wird, die erwartete Reaktion.

⁶⁾ Wurster, Zentralbl. f. Physiol. 1 (1887) 193.

⁷⁾ Adamkiewicz, Pflügers Archiv 9 (1874) 156, Ber. d. chem. Ges. 8 (1875) 161; siehe das letzte Kapitel des spez. Teils.

b) Fällungsreaktionen

Wurster¹⁾ war es ferner, der eine Begünstigung durch Kochsalz auch bei der Reaktion des Wasserstoffperoxyds mit Eiweiß konstatierte. Er fand, daß Eiweiß, welches in neutraler oder alkalischer Lösung durch Wasserstoffperoxyd nicht angegriffen wird, eine Koagulation erfährt, wenn Kochsalz und Milchsäure der mit einem gleichen Volumen Wasserstoffperoxyd geschüttelten Hühnereiweißlösung oder Blutserum²⁾ zugesetzt werden.

Eine Eiweißreaktion ganz anderer Art wird ebenfalls durch Neutralsalz beeinflusst; denn es gelingt der Albuminnachweis³⁾ durch Eiweißfällung in einer Flüssigkeit dadurch, daß man dieselbe mit Essigsäure ansäuert, konzentrierte Natriumsulfatlösung⁴⁾ hinzugibt und kocht⁵⁾.

Ueberhaupt kommt dem Einfluß, den Neutralsalze auf die Löslichkeitsverhältnisse verschiedener Körper ausüben, eine außerordentlich große Verbreitung zu. Derselbe spielt eine Rolle bei der von Thorpe und Holmes⁶⁾ empfohlenen Methode zur Bestimmung von Alkohol in Essenzen und medizinischen Präparaten, die Kampfer, Benzaldehyd, Chloroform, Aether oder ätherische Öle enthalten⁷⁾.

¹⁾ Wurster, Ber. d. chem. Ges. 20 (1887) 263.

²⁾ Welche Bedeutung der Kochsalzgehalt des Serums für die Steigerung der normalen und pathologischen fermentativen Prozesse, z. B. für die Erhöhung der Katalasewirkung auf Wasserstoffperoxyd besitzt, wurde im *Allg. Teil*, S. 525, besprochen.

³⁾ Ueber die Beeinflussung der Löslichkeit der Globuline durch Neutralsalze siehe Schiwyer, Proc. Roy. Soc. London [B] 83 (1910) 96, welcher die Ansicht vertritt, daß die Neutralsalze von den einzelnen Molekülen adsorbiert werden. Dieselben würden hierdurch sterisch gehindert, sich zu Polymolekülen zu vereinigen. Zugunsten der Annahme einer Desaggregation führt Schiwyer die bei der Beeinflussung der Löslichkeit des Phenols durch $\frac{1}{10}$ -normale Salzlösungen beobachtete Erniedrigung der kritischen Lösungstemperatur an.

⁴⁾ Man gibt gleichviel Natriumsulfatlösung hinzu, als (Untersuchungs)flüssigkeit vorliegt.

⁵⁾ Classen, Handb. d. anal. Chem., 6. Aufl., Stuttgart 1906, S. 824.

⁶⁾ Thorpe u. Holmes, Proc. Soc. Chem. London 19 (1908) 18.

⁷⁾ Danach werden 25 ccm des Untersuchungsmaterials bei 15,5° C abgemessen, in einem Scheidetrichter mit Wasser auf ungefähr 150 ccm verdünnt, mit Kochsalz gesättigt und 5 Minuten lang mit 50–80 ccm Petroläther (Sdp. unter 60°) geschüttelt. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde läßt man die wäßrige Flüssigkeit ab und extrahiert nochmals mit Petroläther. Die Petrolätherportion wird mit 25 ccm gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, das Waschwasser mit der wäßrigen Lösung in einen Destillationskolben verbracht, neutralisiert, der Alkohol abdestilliert und

Ferner kann hierher gezählt werden die zur Unterscheidung des Formaldehyds vom Azetaldehyd und zum Nachweis von Azetaldehyd in Formaldehyd von A. Leys¹⁾ angegebene Reaktion, welche darauf beruht, daß der Azetaldehyd in Berührung mit dem Quecksilberoxyd und Kochsalz oder Natriumsulfit enthaltenden Reagens²⁾ einen in Wasser und Alkohol unlöslichen Niederschlag liefert, während Formaldehyd, Furfural, Aldosen und aromatische Aldehyde, denen die wirksame Gruppe $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{O}$ fehlt, keine derartige Reaktion zeigen. Vielmehr können Fällungen des Formaldehyds, so diejenige mit wäßrigen Peptonlösungen, durch Neutralsalze wie durch schwach basisch reagierende Salze des Natriums verhindert werden³⁾, und zwar durch Kochsalz, durch das Bismut, Jodid, Nitrat, Rhodanat, Formiat und Azetat des Natriums, durch das Natriumsalz der Mono-, Di- und Trichloressigsäure, durch malonsaures, bernsteinsaures, weinsaures und zitronensaures Natrium, wie auch durch das Natriumbenzoat und Natriumsalicylat.

Zu erwähnen ist des weiteren die begünstigende Wirkung, welche Zinksalze auf die Ausfällung des Chromhydroxyds durch Ammoniumazetat ausüben⁴⁾.

Störend wirken Alkalisalze bei der Phosphorsäurebestimmung, indem sie das Mitfallen vom Magnesiumhydrat bei der Fällung der phosphorsauren Ammonmagnesia begünstigen.

Von sonstigen fällungsbegünstigenden Salzwirkungen seien genannt:

Die Beschleunigung, welche die Fällung des Chlorsilbers bei dessen maßanalytischer Bestimmung durch einen Zusatz von Aluminiumnitrat erfährt⁵⁾; die Verhütung der Hydrosolbildung bei verschiedenen gefällten Substanzen, z. B. beim Kadmiumsulfid, dessen Fällung nur in konzentrierter Salzlösung quantitativ ist⁶⁾, beim Zinksulfid und der Wolframsäure, wo statt reinem Wasser salzhaltiges Wasser zum Auswaschen verwendet wird⁷⁾ und die fällungsbeschleunigende Funktion,

durch Ermittlung des spezifischen Gewichts in dem auf 100 ccm gebrachten Destillat bestimmt.

¹⁾ A. Leys, Journ. Pharm. Chim. 22 (1905) 108, Ref. in Zeitschr. f. anal. Chem. 46 (1907) 535.

²⁾ 1 g HgO wird in 100 g 5%iger Na_2SO_3 -Lösung aufgelöst.

³⁾ Schryver, Proc. Royal Soc. London [B] 83 (1910) 96.

⁴⁾ Nach de Koninck, Lehrb. d. qual. u. quant. Analyse, Bd. 1, Berlin 1904, S. 412, erfolgt die Ausfällung schon in der Kälte.

⁵⁾ Fabris, loc. cit. Fußnote 9, S. 301.

⁶⁾ Treadwell, Qualitative Analyse, S. 164.

⁷⁾ Treadwell, Quantitative Analyse, S. 204.

welche den Salzen bei dem Gruber-Durham-Vidalschen Agglutinationsphänomen zukommt¹⁾.

Sehr oft fungieren die Salze des Ammoniums als löslichkeitsveränderndes Agens, wie auch in anderer Weise Ammoniumsalze reaktionsbegünstigend zu wirken vermögen, indem sie z. B. die Wasserzersetzung durch Magnesium steigern²⁾. Hier wie bei verschiedenen der schon genannten Löslichkeitsbeeinflussungen handelt es sich jedoch meist nicht um katalytische Erscheinungen, da das betreffende Salz häufig seine Wirkung dadurch ausübt, daß es mit einem der Reagenzien eine Verbindung eingeht, aus der es nicht wieder regeneriert wird. In anderen Fällen ist das Massenwirkungsgesetz von Einfluß. Um den Zusammenhang der Neutralsalzbeflussungen nicht zu lösen, seien jedoch auch diese fragwürdigen Katalysen an dieser Stelle kurz angeführt.

Zunächst sei erwähnt, daß die Toneide am vorteilhaftesten durch Zusatz von Löslichkeitsherabsetzenden Ammoniumsalzen quantitativ bestimmt werden kann³⁾. Erwähnt sei ferner, daß bei der von Moore⁴⁾ empfohlenen maßanalytischen Bestimmung des Nickels große Mengen von Ammoniumsalzen⁵⁾ die Genauigkeit der Resultate beeinflussen⁶⁾.

Fällungsbeschleunigend wirken Ammoniumsalze ferner bei der Fällung des Bariumsulfats⁷⁾, des Kalziumkaliumferrozyanids⁸⁾, des Kobaltferridzyanids, des Nickelsulfats in ammoniakalischer Lösung⁹⁾ sowie bei

¹⁾ Aus einer sich selbst überlappenden Bakterienaufschwemmung sedimentieren die Bakterien auch nach mehreren Wochen nicht. Dies geschieht jedoch sofort, wenn man das Serum eines Tieres hinzufügt, dem zuvor die nämlichen Bakterien eingespritzt worden sind. In salzfreier Lösung findet jedoch keine Bakterienansackung statt. Ueber die praktische Nutzenanwendung dieser ungemein wichtigen Erscheinung, namentlich zur Typhusdiagnose, siehe den folgenden Band „Fermente“.

²⁾ Lemoine, *Compt. rend.* 120 (1899) 291, Moussour, *Ebenda* 130 (1900) 140; siehe auch den *Allg. Teil*, S. 281.

³⁾ Treadwell, *Quantitative Analyse*, S. 67, siehe de Koninck, *loc. cit.* Bd. 1, 1904, S. 431.

⁴⁾ Moore, siehe *Zeitschr. f. angew. Chem.* 2 (1889) 254.

⁵⁾ Moore, *Chem. News* 59 (1889) 292.

⁶⁾ In derselben Weise wirkt die Gegenwart von Mangan störend.

⁷⁾ Fabris, *Journ. Pharm. Chim.* [6] 7 (1898) 346.

⁸⁾ Nach de Koninck, *loc. cit.* Bd. 1, 1904, S. 369, bildet sich beim Zusatz von Kaliumferrozyanid zu neutralen Kalziumsalzlösungen ein weißer, flockiger Niederschlag nur, wenn Chlorammonium zugegen ist.

⁹⁾ Fabris, *loc. cit.* Fußnote 7, diese Seite, siehe jedoch Fußnote 1, S. 304. Im Anschluß daran sei darauf hingewiesen, daß Schwefelammonium in einer Nickelösung nur dann einen Niederschlag hervorzurufen vermag, wenn dieselbe Salze, insbesondere Ammoniumchlorid oder -karbonat enthält, da diese Salze nach de Ko-

der Fällung des Arsens aus einer Aisenatlösung durch das Molybdänreagens ¹⁾ und bei der Abscheidung ²⁾ des Ammoniumphosphormolybdats ¹⁾

c) Löslichkeitsbegünstigungen.

Auch an der Lösungsbegünstigung und ihren Folgeerscheinungen sind Ammoniumsalze in reichem Maße beteiligt.

In Gegenwart von Ammonsalzen bleibt die Fällung der Weinsäure durch Chlorkalzium aus ¹⁾, Ammoniumsalze sind die Ursache dafür, daß Bariumfluorid und Kalziumfluorid aus ammoniakalischer Lösung nicht gefällt werden können, da diese beiden Niederschläge in viel Ammoniumsalz löslich sind ²⁾. Dasselbe gilt für die Fällung des Magnesiumhydroxyds ³⁾ mittels Ammoniak, wie auch für

ninck, loc. cit. Bd. I, 1904, S. 541, den hydrolytartigen Zustand des Nickel-sulfids aufheben.

¹⁾ Das wirksame Ammoniumnitrat figurirt auch in der Reaktionsgleichung: $\text{KH}_2\text{AsO}_4 + 12\text{MoO}_3 + 8\text{NH}_4\text{NO}_3 + \text{H}_2\text{O} = (\text{NH}_4)_3\text{AsO}_4 + 12\text{MoO}_3 + 2\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{KNO}_3$; siehe über die Reaktion. Sonnenschein, Journ. f. prakt. Chem. 53 (1851) 343; Stuvve, Ebenda 58 (1853) 498

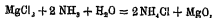
²⁾ Auch Sulfate vermögen in beträchtlichen Quantitäten die vollständige Fällung des Phosphormolybdats zu verhindern [Hundeshagen, Zeitschr. f. anal. Chem. 28 (1889) 141].

³⁾ Richters, Dinglers polyt. Journ. 199 (1871) 188; Stunkel, Wetake u. Wagner, Zeitschr. f. anal. Chem. 21 (1882) 353; siehe auch Treadwell, Qualitative Analyse, S. 307; Quantitative Analyse, S. 816 de Koninck, loc. cit. Bd. 2, 1904, S. 534, zieht zur Erklärung der Wirksamkeit des Ammoniumnitrats, dessen Zusatz bei der quantitativen Phosphorsäurebestimmung absolut notwendig ist, die Annahme in Betracht, daß es die Tendenz des Niederschlages, sich in kolloidaler Form zu lösen, aufhebe. Vielleicht bietet auch das Massenwirkungsgesetz eine hinreichende Erklärung, da das Ammoniumnitrat, wie schon gesagt, in die Reaktionsgleichung mit eingeht.

⁴⁾ Classen, Qualitative Analyse, Stuttgart 1906, S. 286, (siehe auch Beckurts, Anal. Chem. f. Apotheker, 2. Aufl., Stuttgart 1908, S. 70.

⁵⁾ Treadwell, Qualitative Analyse, S. 829.

⁶⁾ Loven, Zeitschr. f. anorg. Chem. 11 (1896) 404, hat gezeigt, daß nicht die Bildung von Komplexen: $\text{Mg}(\text{Cl})\text{NH}_4$ oder $\text{Mg}(\text{Cl})_2(\text{NH}_4)_2$ hierfür verantwortlich zu machen ist, sondern vielmehr die Zurückdrängung der Dissoziation des fällenden Ammoniumhydroxyds durch die Ammoniumsalze. Auch Treadwell, Zeitschr. f. anorg. Chem. 37 (1908) 326, hat sich Lovens Ansicht angeschlossen (siehe ferner Classen, loc. cit. S. 99, 100, 108]. de Koninck, Qualitative Analyse, Bd. I, 1904, S. 344, sieht, wie auch die soeben erwähnten Forscher in der Gleichung:



nach welcher das hemmende Chlorammonium entsteht, die Ursache für die nur partielle Fällung des Magnesiumhydroxyds durch Ammoniak.

die Fällung des Magnesiums durch Natriumphosphat¹⁾, Ammoniumkarbonat²⁾, Natriumkarbonat³⁾ und Ammoniumoxalat⁴⁾, welches letzteres man zur Trennung von Kalzium und Magnesium benutzt, da durch Ammoniumsalze die Fällung des Kalziumoxalates nicht verhindert wird, wohl aber diejenige des Magnesiums⁵⁾. Nach de Koninck⁶⁾ wird die Fällung des Magnesiums durch viel Ammonoxalat nicht vollständig gehemmt, sondern nur verzögert und es ist daher doppelte Fällung geboten⁷⁾. Des weiteren können Nickelhydroxyd sowie

¹⁾ Beckurts, loc. cit. Fußnote 2, S. 15 f.

²⁾ Buchka, Lehb. d. qual. chem. Analyse, 2. Aufl. 1902, S. 28.

³⁾ Beckurts, loc. cit., S. 14.

⁴⁾ Siehe de Koninck, Lehb. d. qual. u. quant. Analyse, Bd. 1, 2. Aufl., Berlin 1904, S. 346.

⁵⁾ v. Buchka, loc. cit. Fußnote 6, S. 38, 224.

⁶⁾ de Koninck, loc. cit. Bd. 1, 1904, S. 348.

⁷⁾ Der fällungshemmenden Wirkung des Chlorammoniums und anderer Ammoniumsalze kommt auch sonst eine große Bedeutung bei Trennungsmethoden zu. So gelingt eine Scheidung des Mangans von den Erdalkalien durch Schwefelammonium nur dann, wenn die Fällung der letzteren durch Chlorammonium verhindert wird. de Koninck, loc. cit. Bd. 1, 1904, S. 594, und auch bei der von Wolff vorgeschlagenen Scheidung der namlichen Metalle mit Hilfe eines biometen Luftstroms ist die Gegenwart von viel Chlorammonium unentbehrlich (siehe de Koninck, loc. cit. Bd. 1, 1904, S. 593). In völlig analoger Weise wird die Fällung des Mangans sowie des Zinks und Nickels bei der Trennung dieser Metalle vom Eisen mittels Ammoniak durch reichliche Quantitäten Chlorammonium verhindert (de Koninck, loc. cit. Bd. 1, 1904, S. 584, 597, 605); bei all diesen Trennungen spielt jedoch die S. 427, 436, 471, 472, 493—495, 514—516, 519, 522, 528—529, 583, 594, 595 besprochene Mitfällung eine große Rolle, jene Erscheinung, die, wie schon im *Allg. Teil*, S. 293, 294 erörtert wurde, sehr oft auf Adsorption beruht. Namentlich die Kolloide — und um solche handelt es sich bei den hier in Betracht kommenden Metallverbindungen — vermögen mit den in der Lösung befindlichen Salzen in der mannigfaltigsten Weise in Beziehung zu treten, da sich die im allgemeinen ungleich starken, einander entgegengerichteten Wirkungen der Salzionen gegenüber dem Kolloid je nach der Ionenkombination in der verschiedensten Weise zu einem lösenden oder fällenden Gesamteffekt zu vereinen vermögen, entsprechend dem schon im vorigen erwähnten Hauptgesetz der Kolloidchemie der Hardy'schen Regel (siehe vor allem auch Whetham, Phil. Mag. [5] 48 (1899) 474, Theory of Solutions, Cambridge 1902, S. 396) in ihrer allgemeinsten Fassung, nach welcher negative Kolloide durch irgendwelche positiv geladene Teilchen (positive Kolloide, Kationen, eventuell Kanalstrahlen, α -Strahlen des Radiums) zum isoelektrischen Gezeissel ausgefällt, durch negativ geladene Teilchen [negative Kolloide, Anionen, Kathodenstrahlen, β -Strahlen des Radiums Hardy, Proc. Camb. Phil. Soc. 12 (1903) 201; Proc. Physiol. Soc. (1903) 16. Mai, Viktor Henri u. A. Mayer, Compt. rend. 138 (1904) 521; Rutherford, Radio Activity, 2. Aufl., Cambridge 1905, S. 215, Right, Le nuove vedute sull' intima struttura della materia, Bologna 1908, Pappada, Kolloid-Zeitschr. 4 (1909) 214; Doelter, Das Radium und die Farben,

Zinkhydroxyd ¹⁾, Ferrohydroxyd und Manganhydroxyd ²⁾ in Gegenwart von genügend Ammoniumsalzen durch Ammoniak nicht ausgefällt werden ³⁾. Ferner wirken Chlorammonium und Ammoniumnitrat Löslichkeitserhöhend auf das Strontiumkarbonat; Chlorammonium und andere Alkalisalze vermögen Lithiumkarbonat zu lösen ⁴⁾; im selben Sinne beeinflussen neutrale Ammoniumsalzlösungen die Löslichkeit des Bariumchromats ⁵⁾ und die Fällung des Kalziumkarbonats durch Zusatz von Ammoniumkarbonat zu Kalziumsalzen ist in Gegenwart von Salzen des Ammoniums nur bei Anwendung eines großen Ueberschusses von Ammoniumkarbonat vollständig ⁶⁾. Auch wird die kalte Fällung des Mangans als Sulfür, wie Fieserius und Classen gezeigt haben, durch große Mengen Chlorammonium verzögert und bleibt unvollständig, wenn freies Ammoniak zugegen ist. Bei der heißen Fällung stören dagegen nach Meineke ⁷⁾ weder Chlorammonium, noch Ammoniumazetat, Ammoniak oder Kochsalz. Ebenfalls unvollständig ist die Fällung bei der Bestimmung des Mangans mit Silbernitrat ⁸⁾ nach Rößler ⁹⁾ in Gegenwart von Ammoniumsalzen.

Doch auch andere Salze kommen als Löslichkeitsbegünstigende

Dresden 1910, S. 94 ff. Jørgensen, Kolloid-Zeitschr 8 (1910) 8] in Lösung gehalten würden, und zwar mit einer durch die Größe der elektrischen Ladung (Wertigkeit) bestimmten Kraft. Doch müssen außerdem noch andere Faktoren berücksichtigt werden, insbesondere die elektrolitische Lösungstension. Je geringer dieselbe ist, desto größer die Wirkung. Analytisch in Betracht kommt die Fällungsverhinderung des Zinks durch Ammoniumsalze, das weiterhin bei der Trennung von Nickel und Zink nach der zuerst von Wöhler, Ann. Chem. 89 (1854) 376, siehe auch Kluge u. Deuss, Zeitschr. f. anal. Chem. 10 (1871) 190; Gibbs, Ebenda 3 (1864) 332, angegebenen Methode mittels Schwefelkalium und Kaliumcyanid, deren Prinzip darin besteht, daß das sich bildende Nickelsulfür in Zyankalium löslich ist, während das Zinksulfid ausfällt. Diese Fällung ist es aber, die durch Ammoniumsalze verhindert wird (siehe de Koninck, loc. cit. Bd. 1, 1904, S. 602).

¹⁾ de Koninck, loc. cit. Bd. 1, 1904, S. 518.

²⁾ v. Buchka, loc. cit. S. 54, 69, 74, siehe auch Beckurts, loc. cit. S. 40.

³⁾ Hier bilden sich lösliche Nickelammoniumsalze (siehe Beckurts, loc. cit. Fußnote 1, S. 302 (und 2. Aufl., Stuttgart 1908, S. 36)).

⁴⁾ Classen, loc. cit. Fußnote 1, vorletzte Seite, S. 184.

⁵⁾ Trendwell, Quantitative Analyse S. 62.

⁶⁾ de Koninck, loc. cit. Bd. 1, 1904, S. 367, 368.

⁷⁾ Meineke, Zeitschr. f. angew. Chemie 1 (1888) 3.

⁸⁾ Die von Wöhler, Pogg. Ann. 41 (1837) 844, aufgefundenen Reaktion, auf welche sich diese Methode stützt, besteht darin, daß Manganlösungen mit Silbernitrat, in Gegenwart alkalischer Substanzen, einen schwarzen Niederschlag geben, der nach de Koninck, loc. cit. Bd. 1, 1904, S. 541, aus metallischem Silber und Braunstein besteht.

⁹⁾ Rößler, Ber. d. chem. Ges. 12 (1879) 925.

Faktoren in Betracht. So wird die Bildung des gelben, löslichen Kaliumplatinats K_2PtO_3 bei der Einwirkung schmelzender Alkalihydrate auf Platin durch Zusatz von Nitrat begünstigt¹⁾; so erhöhen das Chlorkalzium, wie auch die Chloride des Magnesiums, Aluminiums und Eisens die Löslichkeit der Titansäure in Säuren²⁾, und ein großer Ueberschuß von Magnesiumsalz vermag Kalziumoxalat in Lösung zu halten³⁾.

Nach Clowes und Coleman⁴⁾ sollen ferner Alkalinitätsgrade in großer Menge imstande sein, die vollständige Fällung des Kuprihydroxyds durch Alkalien zu verhindern, was jedoch de Koninck⁵⁾ durchaus nicht für erwiesen hält. Eine fällungshemmende bzw. lösungsbegünstigende Funktion kommt ebenfalls den Neutralsalzen, wie Kochsalz und Natriumsulfat, zu bei der Fällung des Goldes durch Zinnchlorür (Goldpurpur)⁶⁾, und in gleicher Weise wirken Alkalichloride⁷⁾ und Alkalibromide⁸⁾ verzögernd auf die kalte Fällung von Merkurisalzen als basische Salze durch Alkalien sowie auf die Reduktion des Sublimats zu Kalomel in der Wärme⁹⁾.

Ferner gehört hierher die Löslichkeitsbegünstigung des Kalomels durch Kochsalz, welche zur Folge hat, daß eine wäßrige, reichlich kochsalzhaltige¹⁰⁾ Sublimatlösung bei der Reduktion durch schweflige Säure kein Kalomel absetzt¹¹⁾.

Analytisch bemerkenswert ist des weiteren die Beobachtung von Mertens¹²⁾, wonach Chlorkalzium in einer schwach mineral-sauren Flüssig-

¹⁾ de Koninck, *Lehrb. d. qual. u. quant. Analyse*, Bd. 2, Berlin 1904, S. 139.

²⁾ Classen, *loc. cit.* S. 302, Fußnote 1, S. 84.

³⁾ Scheerer, *Journ. f. prakt. Chem.* 76 (1859) 424.

⁴⁾ Clowes u. Coleman, *Quantitative chemische Analyse*, 2. Aufl., S. 75.

⁵⁾ de Koninck, *loc. cit.* Bd. 2, 1904, S. 16.

⁶⁾ Treadwell, *Qualitative Analyse*, S. 218.

⁷⁾ Wahrscheinlich ist Doppelsalzbildung die Ursache der Verzögerung. Debray, *Compt. rend.* 94 (1882) 1292.

⁸⁾ de Koninck, *loc. cit.* Bd. 2, 1904, S. 75.

⁹⁾ de Koninck, *loc. cit.* Bd. 2, 1904, S. 74.

¹⁰⁾ Es ist mindestens 20mal so viel Kochsalz erforderlich, als Sublimat vorhanden ist. Aller Wahrscheinlichkeit nach handelt es sich bei dieser Erscheinung um eine Doppelsalzbildung. Das Kochsalz vermag seine Wirkung nur dadurch auszuüben, daß es mit dem Kalomel eine Bindung eingeht, durch die es selbst bleibend verändert wird. In diesem Fall, wie auch bei verschiedenen der vorhin genannten Salzwirkungen, liegt also eine echte Katalyse nicht vor, wegen der bleibenden Aenderung des Katalysators.

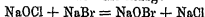
¹¹⁾ Debray, *Repert. d. Pharm.* (2) 10, 247; *Archiv d. Pharm.* [S. R.] 20 (1882) 853.

¹²⁾ Mertens, *Pharm. Zentrbl.* 34 (1898) 278.

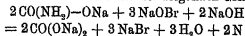
sigkeit Schwefelblei in Lösung halten würde¹⁾, so daß in Gegenwart eines geringen Ueberschusses von Salzsäure oder Salpetersäure in einer chlorkalziumhaltigen Lösung kein Blei durch Schwefelwasserstoff nachweisbar wäre. Es sind diese Angaben von Hager und Geißler²⁾ einer Nachprüfung unterzogen worden, die zu dem Ergebnis geführt hat, daß Schwefelwasserstoff in der wäßrigen Lösung eines bleihaltigen Chlorkalziums einen schwarzen Niederschlag hervorruft. Durch Zufügen eines beträchtlichen Ueberschusses von Salzsäure wird derselbe gelöst, um beim Verdünnen mit Wasser wieder auszufallen. Durch abwechselnden Zusatz von Säure und Wasser läßt sich so der Niederschlag mehrmals in Lösung überführen und wieder ausfällen. Wie Hager und Geißler betonen, bleibt daher nur bei einem größeren Salzsäureüberschuß Mertens' Beobachtung der Löslichkeit des Schwefelbleis in Chlorkalziumlösung zu Recht bestehen. Zweifellos ist aber die Begünstigung der Säurelöslichkeit erwiesen, die das Schwefelblei in Gegenwart von Chlorkalzium erfährt.

d) Andersartige Reaktionen.

In erster Linie sei hier erwähnt, daß Fenton³⁾ eine Methode zum Nachweis von Bromiden auf eine diesen allein zukommende reaktionsbeschleunigende Wirkung begründet hat. Diese Methode basiert darauf, daß Natriumhypobromit aus einer mit viel Natronlauge versetzten Lösung von karbaminsaurem Natron Stickstoff entwickelt, während dem Natriumhypochlorit diese Fähigkeit nicht zukommt. Versetzt man nun eine Hypochlorit und Natronlauge enthaltende Lösung von karbaminsaurem Natrium mit einem Bromid, so bildet sich Hypobromit nach der Gleichung:



und die Stickstoffentwicklung setzt ein, indem sich das Hypobromit mit dem karbaminsauren Natrium nach der folgenden Gleichung umsetzt:



Da das Bromid im Verlauf dieser Reaktionen zurückgebildet wird, so liegt hier eine echte Katalyse durch Zwischenreaktionen vor. Zu

¹⁾ Schon gefülltes Schwefelblei würde sich nach Mertens durch Salzsäure wieder lösen lassen, wenn Chlorkalzium zugesetzt wird.

²⁾ Hager u. Geißler, zitiert nach Zeitschr. f. anal. Chem., Ref. 34 (1895) 468.

³⁾ Fenton, Ueber eine neue Methode zum Nachweis von Bromiden, Proc. Camb. Phil. Soc. pt. 6, 5 (1886) 374.

einer quantitativen Ermittlung der Bromide durch Messung der in bestimmten Zeiten in Freiheit gesetzten Stickstoffmengen eignet sich die Reaktion nicht; denn nur im Anfang steigt die Geschwindigkeit der Stickstoffentwicklung mit der Konzentration des vorhandenen Bromids. Im weiteren Verlauf scheint dagegen nach Fenton die Stickstoffentwicklung unabhängig von der Menge des Bromids vor sich zu gehen.

Vielleicht kann ferner zu den positiven Neutralsalzkatalysen gezählt werden: Der Einfluß, den die Chloride nach Warington¹⁾ auszuüben vermögen bei der Bestimmung der Salpetersäure durch ihre Reduktion mittels Quecksilber in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure und der Messung des gebildeten Stickoxyds²⁾. Dieser Einfluß besteht darin, daß die Chloride die durch die Gegenwart großer Mengen Rohrzucker und anderer organischer Substanzen verursachten Verluste verringern.

Eine andersartige Wirkung von Chloriden haben endlich Versuche von v. Itallie³⁾ dargetan, nach welchen die Bestimmung von organischen Stoffen in Wasser mit Kaliumpermanganat zu unrichtigen Resultaten führt, wenn Chloride zugegen sind.

Im Anschluß an diese Wirkung der Chloride sei auch des Einflusses der Chlorate gedacht, in deren Gegenwart Grützner⁴⁾ die von Orchard⁵⁾ stammende Formaldehydbestimmung durch Reduktion einer ammoniakalischen Silberlösung ausführt⁶⁾, und die ferner als störendes Moment bei der Nitratreaktion von Denigès⁷⁾ von Bedeutung sind⁸⁾.

B. Negative Katalysen.

Abgesehen von den vorhin genannten Löslichkeitsbeeinflussungen, welche man ebensogut an dieser Stelle anführen könnte, da Fällungsbeschleunigung und Lösungsverzögerung oder umgekehrt gleichbedeutende Begriffe sind, kommen für die analytische Chemie folgende Verzögerungen in Betracht:

¹⁾ Warington, Journ. Chem. Soc., Juli 1879.

²⁾ Siehe über diese Methode Frankland u. Armstrong, Zeitschr. f. anal. Chem. 8 (1869) 496.

³⁾ v. Itallie, Archiv d. Pharm. 227 (1889) 1009.

⁴⁾ Grützner, Archiv d. Pharm. 234 (1896) 634.

⁵⁾ Orchard, Analyst 22, 4; Zeitschr. f. anal. Chem. 36 (1897) 719.

⁶⁾ Grützner führt die Reduktion in saurer Lösung aus.

⁷⁾ Denigès, Bull. Soc. Chim. de France [4] 9/10 (1911) 542.

⁸⁾ Nitrate färben das mit Zink reduzierte Starchpapier im Gegensatz zu den Nitriten erst, nachdem das halbe Volumen reiner (nitritfreier) H_2SO_4 zugegaset worden ist.

a) Farbenreaktionen.

Nach Untersuchungen von Schönbein¹⁾ und von Goppelsröder²⁾ wird die Jodstärkereaktion durch Natriumsulfat, Ammoniumsulfat, Kalialaun und eine Reihe anderer Salze, sowie auch durch stickstoffhaltige organische Substanzen³⁾ verzögert oder ganz verhindert. Da Meineke⁴⁾, Skrabal⁵⁾ und andere spätere Forscher jedoch gerade umgekehrt eine Begünstigung dieser Reaktion durch Neutralsalze festgestellt haben (loc. cit. S. 296), so läßt sich dieser Widerspruch nur dadurch erklären, daß sich die Angaben der modernen Forscher nicht auf die von Schönbein hauptsächlich in Betracht gezogenen Sulfate beziehen. Sulfate verhalten sich aber häufig gerade entgegengesetzt, wie die anderen Neutralsalze, vor allem die Chloride⁶⁾, wie sie ja auch nicht erhöhend, sondern herabsetzend auf die elektrolytische Dissoziation gleichzeitig anwesender Säuren einwirken⁷⁾, während umgekehrt aus ihrer wiederum dem Chlorideinfluß entgegengesetzten Beschleunigung vieler von Basen bewirkten Umsetzungen auf eine Vermehrung der Basendissoziation durch Sulfate geschlossen werden kann, eine Vermehrung, die gerade bei der Jodstärkereaktion in einem auch nur eben alkalischen Medium hinreichen konnte, um die Blaufärbung zu vernichten.

Doch ist natürlich auch ein anderer Mechanismus denkbar, wie sich ja bei Rohrzuckerinversion, Esterkatalyse und durch Alkalien beschleunigten Prozessen die begünstigende oder hemmende Wirkung des Neutralsalzes ebenfalls nicht in der Beeinflussung des Dissoziationszustandes des Katalysators erschöpft. Vielmehr nimmt in jenen Fällen die Reaktionsgeschwindigkeit rascher zu oder ab, als der mittels der Leitfähigkeitsmethode verfolgbaren Zu- oder Abnahme des Dissoziationsgrades entspricht.

Auch der Borsäurenachweis mittels der Kurkumapapierprobe wird durch gewisse Salze (Jodide, Chromate und Chlorate) gehemmt,

¹⁾ Schönbein, Zeitschr. f. anal. Chem. 2 (1863) 898.

²⁾ Goppelsröder, Pogg. Ann. 119 (1863) 57.

³⁾ Siehe das letzte Kapitel dieses Buches, S. 588, 589.

⁴⁾ Meineke, Chem.-Ztg. 18 (1894) 157.

⁵⁾ Skrabal, Chem.-Ztg. 29 (1905) 550; Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. Wien, math.-naturw. Kl., Abt. 2 b 116 (1907) 275, Abt. 2 b 120 (1911) 365.

⁶⁾ Siehe im vorigen dies Kapitel sowie im *Allg. Teil*, S. 111, 112.

⁷⁾ Siehe die schönen Untersuchungen von Szyzkowski, Zeitschr. f. physik. Chem. 58 (1907) 420, 63 (1908) 421; siehe ferner im vorigen dies Kapitel und *Allg. Teil*, S. 110, 111.

während sich durch geringe Mengen Salzsäure die Empfindlichkeit der Reaktion steigern läßt¹⁾.

Wie Werner²⁾ gezeigt hat, wird des weiteren die Rhodan-eisenreaktion durch Salze der alkalischen Erden beeinträchtigt. Durch das am stärksten wirksame Chlorkalzium ist es möglich, die Reaktion praktisch völlig zu hemmen, wenn die Menge dieses Salzes gegenüber der Menge des Rhodankaliums sehr groß ist. Auf das Chlorkalzium folgen in abnehmender Reihe die Chloride des Strontiums, Bariums und Magnesiums³⁾. Den Chloriden ähnlich, nur schwächer, wirken die Nitrate.

Ferner ist hier anzuführen das Ausbleiben der Rotviolett-färbung des Alkaptonharns (Homogentisinsäure) durch Ammoniak (1—4 %) und verschiedene Salze⁴⁾, sowie die Hemmungswirkung, welche Ammonsalze auf gewisse hierher gehörige Reaktionen auszuüben ver-

¹⁾ Die Salzsäure bedingt eine intensive Färbung des mit Borsaurelösung getränkten, nach dem Trocknen ziegelrot erscheinenden Kukumarpapiers, das beim Befeuchten mit Natriumkarbonat dunkelblau bis blauschwarz wird [Ripper, Weinbau und Weinhandel 6 (1888) 381; Kulisch, Zeitschr. f. angew. Chem. 7 (1894) 187].

²⁾ Wiener, Zeitschr. f. anal. Chem. 22 (1889) 44.

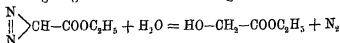
³⁾ Von nicht analytisch in Betracht kommenden Hemmungswirkungen durch $MgCl_2$ kann die Beschränkung des Auftretens von Schwefelarsenverbindungen durch dieses Salz genannt werden, welcher Hemmungswirkung sich Ehrlich u. Berthelm. Ber. d. chem. Ges. 43 (1910) 917, 44 (1911) 1260, bei der Darstellung des Diamidoarsenobenzols durch die Hydrosulfitreaktion bedienen, um ein reineres Produkt zu erhalten, was allerdings bei der Hydrosulfitreduktionsmethode sowieso kaum gelingt, da nach den genannten Forschern aus dem Hydrosulfit stammende Fremdstoffe der Arsenverbindung in Spuren beigemengt bleiben und die leichte Veränderlichkeit der auf diesem Wege gewonnenen Substanz bedingen. Auch noch einer anderen, von ihnen ebenfalls als Katalyse betrachteten Darstellungsmethode haben sich die genannten Forscher bedient. Sie benutzen die Wirkung, welche der Jodwasserstoff auf die Reduktion der p-Aminophenyl-arsinsäure zu Diaminoarsenobenzol im Gemisch mit Zinnchlorür, Salzsäure und Methylalkohol ausübt. Nach diesen Forschern soll der Jodwasserstoff zunächst die Arsanilsäure in Arsenoxyd $R-As=O$ bzw. in Arsenjodür $R-AsJ_2$ überführen. Es spricht jedoch das Freiwerden von Jod dafür, daß wenigstens zum Teil eine einfache Reduktionswirkung des Jodwasserstoffs vorliegt. Um zur Neutralsalzwirkung zurückzukommen, so spielt der hemmende Einfluß des Magnesiumchlorids wie derjenige des Säuren auch eine große Rolle im Brauereibetrieb. Monfang, Wochenschr. f. Brauerei 26 (1909) 368, 28 (1911) 501, hat gezeigt, daß die Magnesiumsalze eine ganz spezifische Wirkung auf die Haltbarkeit des Biers ausüben. Der Gehalt des Brauwassers an anderen Salzen kommt weit weniger in Betracht.

⁴⁾ Mörner, Zeitschr. f. physiol. Chem. 69 (1910) 829.

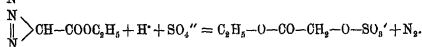
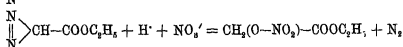
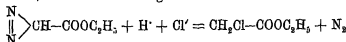
mogen, so auf die Entfärbung des Methylenblaus durch Invertzucker¹⁾ und auf die Rotfärbung, welche Milchzucker mit Ammoniak zu geben vermag²⁾).

b) Andersartige Reaktionen.

Zunächst sei auch an dieser Stelle auf die eigenartige Neutralsalzwirkung hingewiesen, welche Bredig und seine Schüler³⁾ bei der Zersetzung des Diazoessigesters unter dem Einfluß von Wasserstoffionen beobachtet haben. Das Sistieren der Stickstoffentwicklung, nachdem sich erst ein geringer Bruchteil des Diazoessigesters nach der Gleichung:



umgesetzt hat, findet seine Erklärung durch die Beeinflussung der Reaktionsbahn des Diazoessigesterzerfalls in Gegenwart von Neutralsalzen, indem diese die katalysierende Säure zwingen, in das Diazoessigestermolekül einzutreten. Das wirksame Wasserstoffion wird daher, je nachdem Salzsäure, Salpetersäure oder Schwefelsäure in Gegenwart der betreffenden Neutralsalze auf den Diazoessigester einwirkt, durch eine der folgenden Reaktionen verbraucht:



Wie Bredig und Ripley für die Umsetzung in Gegenwart von Kochsalz bewiesen haben, ist „die Halogenesterbildung im Verhältnis zur totalen Diazoessigesterzersetzung um so größer, je größer die Konzentration des Anions ist, aber unabhängig von der ursprünglichen Konzentration des Diazoessigesters und des Wasserstoffs“⁴⁾.

¹⁾ Siehe im vorigen S. 71

²⁾ Siehe im vorigen S. 69

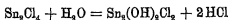
³⁾ Bredig u. Fränkel, Zetsch. f. Elektrochem. 11 (1905) 525; Fränkel, Zetschr. f. physik. Chem. 60 (1907) 202; Dissert., Heidelberg 1906; Bredig u. Ripley, Verhandl. d. naturhist. u. med. Vereins Heidelberg [N. F.] 9 (1907) 1 (Curtius-Festschrift); Ber. d. chem. Ges. 40 (1907) 4015; Holmberg, Ebenda 41 (1908) 1841.

⁴⁾ Zitiert nach Holmberg, loc. cit. vorige Fußnote.

Auch ohne Gegenwart von Neutralsalz wirkt das Anion der Säure selbst im gleichen Sinn; in diesem Fall ist jedoch die Anionenkonzentration zu gering, als daß die Nebenreaktion einen merklichen Beitrag erreichen könnte.

Eine Verminderung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Neutralsalze beobachteten weiter Goldschmidt und Sunde¹⁾ bei Esterifikationen durch Einwirkung einer starken, als Katalysator wirkenden Säure auf die alkoholische Lösung einer zu veresternden Säure.

Auch die Verhinderung der Zersetzung des Sn_2Cl_4 nach der Gleichung:



durch Chlorammonium möge hier genannt sein²⁾.

Auf eine Hemmungswirkung durch Salze muß ferner Rücksicht genommen werden bei dem Nachweis des Trypsins im Harn, da eine Anzahl Harnsalze, wie die Sulfate und Phosphate des Natriums und Kaliums die Trypsinverdauung hemmen.

Eine Hemmungswirkung mehr spezifischer Art üben die Fluoride auf die Zerstörung des Milchzuckers durch Vergären aus, und Bigelow und Elroy³⁾ haben diesen Umstand benutzt für die Bestimmung des Milchzuckers neben Rohrzucker, indem sie das Gemisch der beiden Zucker in Gegenwart von Fluoriden der Gärung unterwerfen. Nach diesen Forschern empfiehlt es sich, zu 100 ccm der Gärflüssigkeit 20 g Fluorkalium hinzuzufügen. Während der Rohrzucker vergärt, bleibt der Milchzucker unangegriffen und kann hierauf durch Reduktion oder polarimetrisch bestimmt werden. Leider versagt die Methode gerade dort, wo sie in praxi am häufigsten zur Anwendung kommen dürfte, nämlich bei der Bestimmung des Milchzuckers in der Milch; denn die vorhandenen Eiweißstoffe hindern die Fluoride mehr oder weniger daran, ihre hemmende Wirkung auszuüben, so daß eine langsame Vergärung des Milchzuckers stattfindet.

Da nur den Fluoriden ein solcher Einfluß zukommt, so ist die Wirkung offenbar dem Fluorion eigentümlich, das sich auch in anderen Fällen als Katalysator bewährt hat. Unter anderem bilden sich, wie F. Müller⁴⁾ feststellte, in Gegenwart einer relativ geringen Menge

¹⁾ Goldschmidt u. Sunde, Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 711.

²⁾ Wie Chlorammonium wirkt auch Weinsäure (de Koninck, loc. cit. Bd. 2, 1904, S. 143).

³⁾ Bigelow u. Elroy, Journ. Amer. Chem. Soc. 15 (1895) 668.

⁴⁾ F. Müller, Zeitschr. f. Elektrochem. 10 (1904) 776; siehe eine Theorie dieser Oxydation bei Skirrow, Chem.-Ztg., Ref. 26 (1902) 351; vgl. hierzu die

Fluorion bei der Elektrolyse¹⁾ von neutralen Jodaten Perjodate und bei der Elektrolyse von Sulfaten Persulfate.

Die Chloride scheinen spezifische Cl⁻-Ionwirkungen auch gegenüber nichtbiologischen Objekten ausüben zu können, da Moore²⁾ festgestellt hat, daß Chloride als negative Katalysatoren bei der Oxydation der Ferrosalze tätig sind³⁾.

Auch bei anderen Salzen sind spezifische Ionenwirkungen für den Einfluß entscheidend. Dies scheint der Fall zu sein bei der Verhinderung des mikrochemischen Natriumnachweises durch die Bildung der Tetraeder des Doppelsalzes: $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{UO}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)$, bei Zusatz von Ammoniumuranylazetat in Gegenwart von Kaliumsalzen⁴⁾. Auch kann man die mehr oder weniger weitgehende Hinderung, welche Oxalate, Zitrate, Tartrate usw. auf Fällungsreaktionen ausüben, als eine diesen Anionen eigentümliche Wirkung⁵⁾ auffassen⁶⁾ und etwas Ähnliches mag für die Verhinderung der Fällung des Strontiums durch Kaliumazetat und Dichromat gelten, die das Gegenstück zu der Begünstigung der Bariumfällung durch Kaliumchromat bildet⁷⁾.

Zu den spezifischen Ionenwirkungen⁸⁾ kann man endlich die große Zahl von Hemmungserscheinungen rechnen, welche ihre Erklärung durch das Massenwirkungsgesetz gefunden haben, so die Tatsache, daß schwache Säuren durch die Gegenwart ihrer eigenen Salze⁹⁾

Annahme von Skrabal (loc. cit. voriges Kapitel), daß hier Fluorkationen im Spiele sind.

¹⁾ Die Platinanoden müssen glatt sein

²⁾ Moore, Journ. Amer. Chem. Soc. 33 (1911) 1091.

³⁾ Auch im übrigen vermag der Gehalt an Chloriden die oxydierende Wirkung von Salpetersäure bzw. H⁺, Nitrat-, Chloridgemischen (Königswasser) gegenüber einer Anzahl Substanzen zu verändern

⁴⁾ Lenz u. Schoorl, Zeitschr. f. anal. Chem. 50 (1911) 233.

⁵⁾ Pauli, Hofmeisters Beitr. 6 (1905) 233.

⁶⁾ Fresenius, Ann. 106 (1858) 220; nach de Koninck, loc. cit. Bd. 1, 1904, S. 384, liegt die Ursache hierfür vielleicht in der Bildung eines Doppelsulfates. Siehe über die in der Regel mit Komplexbildung zusammenhängenden Verzögerungen nicht katalytischer Art das letzte Kapitel des Spez. Teils

⁷⁾ Classen, Handb. d. anal. Chem., 6. Aufl., Stuttgart 1906, S. 97.

⁸⁾ Außer auf die im *Allg. Teil*, S. 355 erwähnten, auf den Beeinflussung der Kolloide beruhenden physiologischen Ionenwirkungen sei auf die einschlägigen Angaben in diesem Kapitel (S. 295, Fußnote 1) verwiesen

⁹⁾ Von den fremden Salzen, die also mit der Säure kein Anion gemein haben, wurde dagegen eine verstärkende Wirkung angenommen; doch dürfte die Annahme eines allgemein beschleunigenden Einflusses reaktionsfremder Salze den Tatsachen nicht entsprechen. Wenigstens fand Verfasserin (noch nicht publizierte Versuche) eine mehr oder weniger erhebliche Verlängerung der Inversions-

enorm geschwächt werden, die Verminderung der Löslichkeit des Strontiumkarbonats in ammoniumkarbonathaltigem Wasser und des Bariumchromats in ammoniumchromathaltigem Wasser¹⁾ sowie der Einfluß, welchen Salzsäure auf die Löslichkeit der Chloride und Schwefelsäure auf die Löslichkeit der Sulfate ausübt²⁾. Auch die schon vorhin erwähnte Nichtfällbarkeit des Magnesiumhydroxyds aus ammoniakalischer Lösung in Gegenwart von Ammoniumsalzen hat ihre Ursache in der Zurückdrängung der Dissoziation des Ammoniumhydroxyds durch das Ammoniumion.

VI. Katalyse durch Schwermetalle, Oxyde und Salze³⁾.

A. Positive Katalysen.

Die analytische Anwendung der Platinkatalyse und der Katalyse der anderen Metalle der Platingruppe.

Anwendungen in der Gasanalyse.

1. Die Entwicklung der katalytischen Methoden der Gasanalyse.

Schon in der historischen Einleitung des *allgemeinen Teils* sind die Verdienste Döbereiners um die analytische Ausnutzung seiner Beobachtung über den Einfluß des Platins auf ein Sauerstoff-Wasserstoffgemisch besprochen worden, und es wurde gezeigt, welche Beachtung gerade diese Seite der neuen Erscheinung bei den Chemikern der damaligen Zeit⁴⁾ gefunden hat. Am gründlichsten ist die analytische

zeit, wenn die invertierende Salzsäure Salze mit mehrwertigem Anion (außer dem in seiner Wirkung bekannten Sulfatanion, Citrat- und Phosphatanion, in der Form der Natriumsalze) enthielt. NaH_2PO_4 bildet mit dem Rohrzucker einen stärker rechtsdrehenden, säurefesten Komplex (siehe im *Allg. Teil*, S. 109, 110, 377).

¹⁾ Treadwell, Quantitative Analyse, 5. Aufl. 1911, S. 65, 66.

²⁾ Engel, Compt. rend. 104 (1887) 483, Ber. d. chem. Ges., Ref. 19 (1886) 229; Jeannel, Ebenda, Ref. 19 (1886) 740; Compt. rend. 104 (1887) 506.

³⁾ Bemerkt sei, daß eine der schönsten analytischen Anwendungen des Metall-, Metalloxyd- bzw. Metallsalzkatalyse, nämlich die Methode zur Bestimmung des Stickstoffes nach Kjeldahl und ihre vielen Modifikationen, um Wiederholungen zu vermeiden, in diesem Abschnitte bzw. diesem Buche nicht mit einbezogen wurde, da ein demnächst erscheinender Band dieser Sammlung, aus der Feder des Herausgebers, dem „Kjeldahlverfahren“ gewidmet wird. Hier sei nur noch auf die Kjeldahlsche Stickstoffbestimmungsmethode betreffenden Angaben im „*Allg. Teile*“, S. 43, 250, 341, 351, 588 u. 581 hingewiesen.

⁴⁾ Vgl. die sehr günstigen Äußerungen von Garden, Ann. of philos. 23

Brauchbarkeit der Döbereinerschen Entdeckung durch den Schotten Turner¹⁾ geprüft worden, und diese von analytischen Gesichtspunkten²⁾ aus unternommene Untersuchung führte in ihrem Verlauf nicht nur zu der Auffindung von neuen Verbindungswirkungen des Platins, so der Bildung von Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff aus den betreffenden Elementen³⁾, sondern auch zu der Auffindung und erweiterten Kenntnis von wichtigen Platingiften, wie dem Quecksilber⁴⁾ und den im Kapitel: „Die negative Katalyse“ genannten hemmenden Gasen der Platinwirkung (S. 335). Diese hemmenden Gase sind die Ursache dafür, daß nach Turner die Platinpillen in der Gasanalyse sich nur dann bewahren, wenn das zu untersuchende Wasserstoff-Sauerstoffgemisch frei von Verunreinigungen ist, und zwar ließen sich in diesem Fall geringere Wasserstoff- und Sauerstoffmengen bestimmen, als dies mit Hilfe des elektrischen Funkens möglich ist. Mischungen, in denen sich der Wasserstoff zum Sauerstoff wie 1 : 100 oder wie 100 : 1 verhielten, und welche Turner durch eine starke Entladung der Leydner Flasche nicht zur Explosion bringen konnte, ließen sich durch Platinpillen glatt zu Wasser vereinen und die beobachtete Volumverminderung bildete einen genauen Indikator für die Zusammensetzung des Gasgemisches. Die durch die Hemmung der Platinwirkung bedingte, beschränkte Anwendbarkeit der Platinpillen stand natürlich einer Einbürgerung derselben zu dem von Döbereiner ins Auge gefaßten Zweck im Wege. Immerhin haben spätere Autoren in etwas modifizierter Form die verbindende Wirkung von Metallen der Platingruppe auf Gasgemische in Konkurrenz zu der Wirkung des elektrischen Funkens mit Vorteil zur Anwendung gebracht

(1823) 464; Daniell u. Childien, Ebenda 23 (1824) 316 (ref. nach Institution Journ. 16, 374).

¹⁾ Turner, vorgetragen vor der Royal Society of Edinburgh am 5. April und 8. Mai 1824; erschienen in The Edinburgh philosophical Journ. 11 (1824) 99, 311

²⁾ Wie sehr Turner den analytischen Zweck in den Vordergrund rückt, zeigt gleich der erste Satz seiner ausgezeichneten Abhandlung. „Having observed with equal pleasure and surprise the singular property of spongy platinum, recently discovered by Professor Döbereiner, it occurred to me to investigate whether this discovery was to afford simply an amusing experiment, or to confer a benefit on science by the addition „of a new agent in analytical chemistry“.

³⁾ Die Verbindung von Wasserstoff und Chlor stellte ein Schuler Turners, der Student Blundell, fest.

⁴⁾ Schon Dulong u. Thénard, Historische Einleitung, S. 28, hatten gefunden, daß das Platin durch Eintauchen in Quecksilber unwirksam gemacht wird

Coquillon¹⁾ hat besonders für den Nachweis und die Bestimmung von Kohlenwasserstoff in der Grubenluft vorgeschlagen (siehe auch S. 318 u. 319), die Entzündung von brennbaren Gasgemischen nicht durch den zwischen zwei Platindrähten überspringenden Funken, sondern durch eine in das Eudiometer eingeschmolzene Palladium- oder Platindrahtspirale zu bewerkstelligen, welche letztere durch einen elektrischen Strom zur Rotglut erhitzt wird. Coquillons Apparat hat Reichenberg²⁾ in etwas veränderter Form zur Untersuchung der Luft auf entzündliche Dämpfe in Anwendung gebracht. In derselben Weise vollzieht Orsat³⁾ die Verbrennung der Gase vermittels eines im Eudiometer angebrachten Platinrohres. Ein solches verwendet auch Drehschmidt⁴⁾ und zwar in Form einer 200 mm⁵⁾ langen, 2 mm dicken und 0,7 mm weiten Platinröhre, in welche ein Palladiumdraht oder mehrere sehr dünne Platindrähte gesteckt werden. Während beim Erhitzen auf dunkle Rotglut das Methan fast unverändert bleibt, verbrennt es beim 2—3maligen Durchleiten durch die auf helle Rotglut erhitze Platinröhre vollständig. Hempel⁶⁾ betont, daß die Erhitzung nicht mit einem gewöhnlichen Bunsenbrenner erfolgen darf, sondern daß die Temperatur eines kleinen Gebläses zur Erzielung der für die vollständige Methanverbrennung notwendigen Temperatur erforderlich ist. Bei der Gasanalyse verfährt man nach Drehschmidt in der Weise, daß man vorerst die Kohlensäure und die schweren Kohlenwasserstoffe absorbiert und hierauf einen Teil des nichtabsor-

¹⁾ Coquillon, *Compt. rend.* 83 (1876) 894, 84 (1877) 458, 121 (1895) 894; *Journ. f. Gasbel.* 21 (1878) 40; *Journ. des usines à gaz.* 12, 19.

²⁾ Reichenberg, *Chem. News* 73 (1896) 158.

³⁾ Orsat, *Note sur l'analyse industrielle des gaz*, Paris (Dunoi) 1876, siehe über neue Orsatapparate für die technische Gasanalyse auch C. Hahn, *Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure* (1911) 472; *Journ. f. Gasbel.* 54 (1911) 870.

⁴⁾ Drehschmidt, *Journ. f. Gasbel.* 32 (1889), zitiert nach *Zeitschr. f. anal. Chem.* 35 (1896) 188.

⁵⁾ Hempel, *Gasanalytische Methoden*, 4. Aufl., Braunschweig 1913, S. 114, verwendet eine Platinkapillare von nur 100 mm Länge, die an beiden Enden die von Winkler, *Lehrb. d. techn. Gasanalyse*, 3. Aufl., Leipzig 1903, S. 186, zu diesem Zweck empfohlenen, unten geschlossenen, oben offenen, mit Wasser gefüllten, 80 mm langen und 15 mm weiten messingenen Kühlröhren trägt, welche letztere durch die hiermit durchgeführte Vermeidung der starken Erhitzung der Rohrenden erst die Verkürzung der Rohrlänge möglich gemacht haben. An den Rohrenden sind kupferne Knierohre (siehe Abbildung auch bei Winkler, *loc. cit.* S. 186) von 5 mm äußerem Durchmesser angelötet, deren Platindrahtfüllung das Uebergreifen einer Explosion auf die anderen Teile des Apparates verhindert.

⁶⁾ Hempel, *Gasanalytische Methoden*, 4. Aufl., Braunschweig 1913, S. 116

bierten Restes¹⁾, welcher Ammoniak, Methan und Kohlenoxyd enthält, mit überschüssigem, reinem Sauerstoff mischt. Dann läßt man die Verbrennung, wie angegeben vor sich gehen und führt mittels der gefundenen Kontraktion, der erhaltenen Kohlensäure und der Quantität unverbrauchten Sauerstoffs die Berechnung aus. Zu anderen Zwecken ist eine kapillare Drehschmidtsche Platindröhre von v. Knorre und Arndt²⁾ und eine ähnliche Vorrichtung von Sarnström³⁾ angewandt worden.

Hankus⁴⁾ bewerkstelligt dagegen die Verbrennung bei Schlagwetteranalysen mittels Palladiumschwarz, das Earnshaw⁵⁾ auch bei der Analyse von Wasser gas verwendet.

Das von Orsat und Coquillon angewandte Prinzip hat ferner Bunte⁶⁾ in Verbindung mit seiner Gasbürette⁷⁾ für die gasanalytische Bestimmung des Wasserstoffs benutzt. Zu dem nämlichen Zweck hat Lunge⁸⁾ den Orsatschen Apparat so umgeändert, daß er auch die Bestimmung des Wasserstoffs ermöglicht. Als Kontaksubstanz benutzt Lunge den schon von Winkler⁹⁾ zum gleichen Zwecke empfohlenen Palladiumasbest, welcher durch ein Spiritusflämmchen schwach erhitzt wird. Nachdem alles Gas über die Palladiumschicht gestrichen ist, wird zurückgesaugt und die Volumabnahme gemessen, aus der sich die Wasserstoffmenge ergibt. Zur Wasserstoffverbrennung bedient sich ferner Thörner¹⁰⁾ in seinem gasanalytischen Universalapparat

¹⁾ Hempel, loc. cit. Fußnote 6, vorige Seite, S. 249. Ueber die Verbrennung des Gasrestes im Leuchtgas.

²⁾ v. Knorre u. Arndt, Ber. d. chem. Ges. 32 (1899) 2186. Diese Autoren zersetzen bei der Reaktion zwischen Stickoxyd und Wasserstoff (welche Reaktion sie bei der Behandlung mit Platinschwamm und Palladiumschwamm nach Winkler, Zeitschr. f. anal. Chem. 43 (1904) 705, nicht so leicht konnten, daß nur Ammoniak entsteht) das gebildete Ammoniak gleich weiter, indem sie das Gasgemisch in langsamem Strom durch eine auf helle Rotglut erhitzte Drehschmidtsche Platinkapillare leiten und aus der Kontraktion die Zusammensetzung des Gasgemisches berechnen (siehe im folgenden).

³⁾ Siehe unter Quecksilberkatalysen (S. 422, Fußnote 5).

⁴⁾ Hankus, Oester. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 47 (1899) 81.

⁵⁾ Earnshaw, Journ. of the Franklin Inst. 146, 161.

⁶⁾ Bunte, Ber. d. chem. Ges. 11 (1878) 1123, siehe daselbst die Beschreibung und Abbildung des von Bunte benutzten Apparates.

⁷⁾ Bunte, Journ. f. Gasbel. 20 (1877) 447; Dinglers polyt. Journ. 227 (1878) 167.

⁸⁾ Lunge, Chem.-Ztg. 6 (1882) 262.

⁹⁾ Winkler, siehe Hempel, Gasanalytische Methoden, 3. Aufl. 1900, S. 162.

¹⁰⁾ Thörner, Chem.-Ztg. 15 (1891) 768.

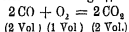
eines Palladiumdraht enthaltenden Röhrchens, das mit einer kleinen Lampe erhitzt wird. Jüptner¹⁾, der eine Modifikation der Buntischen Gasbürette benutzt, verwendet ebenfalls Palladiumdraht, welcher allen Wasserstoff und Kohlenwasserstoff vollständig zu verbrennen vermag, wenn das Gasgemisch zuvor mit einer hinreichenden Quantität Sauerstoff oder Luft versetzt worden ist. Nach der Verbrennung saugt man das Gas in die Bürette zurück, mißt es, absorbiert die Kohlensäure und mißt von neuem. Ist noch unverbrauchter Sauerstoff vorhanden, so ist die Verbrennung vollständig; wurde dagegen aller Sauerstoff aufgezehrt, so muß der Vorgang, nach der Beimischung von frischem Sauerstoff, wiederholt werden.

Die katalytische Wirkung des Palladiums hat sich auch Campbell²⁾ zunutze gemacht, welcher zur Verbrennung von Gasen palladiiertes Kupferoxyd empfiehlt. Die Verbrennungstemperatur der verschiedenen Gase wird, ausgenommen bei dem für Palladium giftigen Kohlenoxyd, mehr oder weniger durch den Palladiumzusatz erniedrigt.

Für Wasserstoff beträgt die Herabsetzung, gegenüber der Verbrennungstemperatur mit Kupferoxyd allein 75°, für Azetylen 75°, für Propylen 50° und für Isobutylen 40°

2. Die Sauerstoffübertragungen durch die Metalle der Platingruppe.

Die Bestimmung des Kohlenoxyds. Das zu analysierende Gas wird gemessen, wenn nötig mit Luft gemischt und wiederum gemessen. Dann leitet man es durch ein erhitztes Kapillarrohr von 1 mm Weite, das mit Palladiumasbest gefüllt ist. Die Umwandlung des Kohlenoxyds in Kohlensäure erfolgt gemäß der Gleichung:



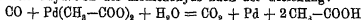
Das Volumen des Kohlenoxyds beträgt doppelt so viel als die beobachtete Kontraktion. Wenn die ursprüngliche Mischung kohlenstofffrei war, oder wenn die Kohlensäure zuvor eliminiert worden ist, so läßt sich auch das Volumen der bei der Verbrennung gebildeten Kohlensäure als Kontrolle des ersten Wertes bestimmen. Wird die Kohlensäure sofort nach der Verbrennung mittels der Kalbipette absorbiert, so ist das Volumen gleich zwei Drittel der beobachteten

¹⁾ Jüptner, Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 30 (1882) 572, 593, Ref. Chem. Zentralbl. [8 F.] 14 (1883) 360; Zeitschr. f. anal. Chem. 23 (1884) 54 (dieselbst Abbildung des Apparates).

²⁾ Campbell, Amer. Chem. Journ. 17 (1895) 681.

Volumenverminderung¹⁾. Die Methode wird besonders empfohlen für die Bestimmung geringer Kohlenoxydmengen, z. B. in der Zimmerluft, oder neben Methan in den Brandwettern der Steinkohlenbergwerke. Die Kohlensäure, welche sich im letzteren Fall bei der fraktionierten Verbrennung des Kohlenoxyds in einem nur eben zum beginnenden Glühen erhitzten, mit Platin- oder Palladiumasbest beschickten Verbrennungsrohre bildet, wird durch titriertes Barytwasser absorbiert und mit Oxalsäure zurücktitriert.

Im Anschluß daran sei die Methode erwähnt, welche Potain und Drouin²⁾ zum Nachweis sehr kleiner Kohlenoxydmengen in der Luft vorgeschlagen haben. Sie leiten die zu untersuchende Luft in einer Art Zerstäubung durch eine verdünnte, wäßrige Palladiumchlorurlösung. Hierbei wird das Kohlenoxyd unter allmählicher Entfärbung der Lösung zu Kohlensäure oxydiert. Man verdünnt nun dieselbe Menge der ursprünglichen Lösung und berechnet, gestützt auf den Vergleich beider Flüssigkeiten, den Kohlenoxydgehalt. Das Kohlenoxyd wird nur zu einem kleinen Teil oxydiert. Der nicht oxydierte Rest wird empirisch festgestellt und daraus die Gesamtmenge angenähert bestimmt³⁾. Die Veränderung der Palladiumsalzlösung hier wie bei der Reaktion des Natriumpalladiumchlorürs von Winkler⁴⁾ und bei der von Brunck⁴⁾ studierten Oxydation des Kohlenoxyds nach der Gleichung:



läßt jedoch in diesem Fall den katalytischen Einfluß des Palladiumsalzes gegenüber der chemischen Wechselwirkung zurtretreten. Eine deutlichere Beziehung zur Katalyse läßt dagegen die in diesem Zusammenhang anzuführende Aktivierungserscheinung erkennen, auf welche Winkler⁴⁾ aufmerksam gemacht hat, die Erscheinung, daß Kupferchlorür in Chlorwasserstoffsäure, Chlornatrium oder Chlorammoniumlösungen aufgenommen, bei Zusatz von Palladiumchlorür absorbiertes Kohlenoxyd zu Kohlensäure zu oxydieren vermag unter gleichzeitiger Abscheidung von Palladium.

¹⁾ Winkler, Lehrb. d. techn. Gasanalyse, 3. Aufl., Leipzig 1901, S. 171; de Koninck, Lehrb. d. qual. u. quant. chem. Analyse, Bd 2, 1904, S. 680, 631.

²⁾ Potain u. Drouin, Compt. rend 126 (1898) 988

³⁾ Potain und Drouin haben auf diesem Wege die Beobachtung von Gautier bestätigt, wonach sich das Kohlenoxyd in der Luft allmählich zu Kohlensäure oxydiert, ein Vorgang, der durch das Endprodukt der Reaktion, die Kohlensäure, verzögert wird.

⁴⁾ Brunck, Zeitschr. f. angew. Chem. 25 (1912) 2479; Winkler, Zeitschrift f. anal. Chem. 28 (1889) 269.

⁵⁾ Winkler, loc. cit. vorige Fußnote.

Die Ermittlung von schlagenden Wetter. In sinnreicher Weise ist die Metallkatalyse in einer Anzahl Variationen zum Nachweis und zur Bestimmung von schlagenden Wetter benutzt worden. Zu diesem Zweck hat Coquillon¹⁾ sein Grisoumeter konstruiert, von welcher Vorrichtung, trotzdem sie selbst in die Praxis keinen Eingang gefunden hat, doch verschiedene spätere Apparate, wie die gleich zu besprechenden von Cl. Winkler²⁾ ihren Ausgang genommen haben³⁾. Das Grisoumeter besteht aus der mit einer mit Wasser gefüllten Niveauflasche kommunizierenden Meßröhre, welche letztere an ihrem oberen Ende in ein T-Rohr mit zwei Hahnverschlüssen mündet. An den einen Arm des T-Rohrs ist das die Gasprobe enthaltende Gefäß angeschlossen, an den anderen das Verbrennungsgefäß, welches die elektrisch zum Glühen gebrachte Kontaktspirale aus Platin- oder Palladiumdraht enthält. Zwischen Meßröhre und Verbrennungsrohr kann noch ein mit Kalilauge beschicktes Absorptionsgefäß eingeschaltet werden, um die Menge der gebildeten Kohlensäure direkt zu bestimmen. Durch diese Abänderung wird das Grisoumeter zu dem ebenfalls von Coquillon in Vorschlag gebrachten Carburometer. Mittels dieser Apparate erhält man jedoch nur Annäherungswerte, und die für die Wetterkontrolle der Steinkohlenbergwerke unbedingt erforderliche Bestimmung gerade der geringen Methanmengen und deren Schwankungen im Verlauf der Grubenausbeutung gelingt auf diesem Wege nicht. Mehr historisches Interesse als aktuelle praktische Bedeutung besitzen auch die folgenden originellen Methoden.

Living⁴⁾ bediente sich zweier gleicher, durch denselben elektrischen Strom zum Glühen erhitzter Platinspiralen, deren eine sich in normaler, die andere in der verdächtigen Luft befindet. In dieser letzteren enthaltenes Grubengas veranlaßt ein weit intensiveres Glühen der in die zu untersuchende Luft eintauchenden Spirale, und das Verhältnis der Lichtintensitäten der beiden Spiralen gestattet eine Schätzung des Prozentgehaltes der Luft an Grubengas:

¹⁾ Coquillon, Compt. rend. 84 (1877) 458.

²⁾ Cl. Winkler, loc. cit. Fußnote 5, S. 318.

³⁾ Siehe ferner die Apparate von v. Mertens, Zeitschr. f. anal. Chem. 26 (1887) 42; Schondorff, zitiert nach Winkler, Lehrb. d. techn. Gasanalyse, 3. Aufl., Leipzig 1901, S. 175; Thörner, Zeitschr. f. angew. Chem. 2 (1889) 642; Jeller, Ebenda 9 (1896) 692.

⁴⁾ Living, Phil. Mag. [5] 9 (1880) 126; zitiert nach Beibl. zu den Ann. d. Physik u. Chem. 4 (1880) 613.

Prozentgehalt an Methan	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	2	3	4
Relative Helligkeit der Spiralen in Luft . . .	1	1	1	1	1	1	1
Relative Helligkeit der Spiralen in dem Gemisch . .	1	1,24	1,65	2,78	5 1	32	64

Maurice¹⁾ verwendet zu demselben Zwecke Platinschwamm, welchen er mit der auf Methan zu prüfenden Luft in einem hermetisch verschlossenen Gefäß in Berührung bringt. Ist das explosive Gas zugegen, so verbrennt dasselbe unter Volumenverminderung des Gemisches zu Kohlensäure und Wasser. Die mit der Volumenverminderung einhergehende Abnahme der Spannkraft wird an einem an dem Gefäß angebrachten Manometer abgelesen und ist ein Maß für die Quantität Grubengas, die die Luft enthält.

Für den Nachweis allein benutzte Smith²⁾ einen Apparat, der darauf gegründet ist, daß sich ein Gemisch von Luft und Methan beim raschen Komprimieren erhitzt und entzündet. Die fragliche Luft wird mit etwas Platinmohr in eine starke, mit einem Messingrohr umgebene Glasröhre gebracht. Dann wird ein dichtschießender, mit Seife geschmierter Kolben durch einen plötzlichen Schlag in die Röhre getrieben. Kann man bei diesem Vorgang durch das in die Messingröhre eingelassene Beobachtungsfensterchen eine Feuererscheinung wahrnehmen, so enthält die Luft so viel Grubengas, daß eine Explosion stattfinden kann.

Eine Modifikation der Davyschen Sicherheitslampe zum Nachweis von einem unter 3% liegenden, aber noch explosionsgefährlichen Grubengasgehalt der Luft haben Mallard und Le Chatelier³⁾ vorgeschlagen. Höhere Methankonzentrationen lassen sich schon mittels der einfachen Sicherheitslampe erkennen, da das Gas im Innern des Drahtnetzes mit blauer Flamme brennt und die Oelflamme mit einem blauen Mantel umgibt. Sind jedoch weniger als 3% Sumpfgas vorhanden, so wird die Erscheinung durch die Helligkeit der Flamme verdeckt, besonders wenn die Luft viel Kohlenstaub enthält. Mallard und Le Chatelier haben daher an Stelle der Oellampe eine kleine Döbereinersche Wasserstoffzündmaschine in den Sicherheitslampen angewandt und damit das katalysierende Platin auch bei

¹⁾ Maurice, Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 39 (1880) 243.

²⁾ Smith, Chem. News 39 (1879) 267

³⁾ Mallard u. Le Chatelier, Compt. rend. 88 (1879) 749.

der Flammenprobe auf Methan, die sie auf den Genauigkeitsgrad von $\frac{1}{4}\%$ erhöhen konnten, in Anwendung gebracht. Durch einen Druck im Innern des Drahtnetzes entzündet man die Wasserstoffflamme, da hierdurch der Wasserstoff mit dem Sauerstoff in Gegenwart von Platin in Berührung gebracht wird. Doch läßt sich die Wasserstoffflamme, wie dies Hempel¹⁾ bei seiner zu dem nämlichen Zweck empfohlenen Modifikation der Frieman-Wolfschen Sicherheitslampe vorgeschlagen hat, auch auf anderem, nichtkatalytischen Wege entzünden. Ist kein Grubengas vorhanden, so brennt die Wasserstoffflamme farblos. Bei Gegenwart von Methan tritt dagegen der blaue Flammenmantel mit großer Deutlichkeit zutage. Fresenius²⁾ wies darauf hin, daß bei Verwendung von stark schwefelhaltigem Zink oder zu konzentrierter Schwefelsäure der Wasserstoff schwefelwasserstoffhaltig sein kann und daß die durch diese Verunreinigung verursachte Blaufärbung der Flamme Irrtümer veranlaßt.

Von großer Zuverlässigkeit ist in der Hand des Geübten das von Winkler³⁾ zur Bestimmung geringer Methankonzentrationen (bis 0,2 %) ausgearbeitete Verfahren, das, wie schon erwähnt, auf dem Verbrennungsprinzip von Coquillon basiert. Die gebildete Kohlensäure wird durch nach der Verbrennung zugegebenes, titriertes Barytwasser absorbiert und der Ueberschuß mit normaler Oxalsäure zurücktitriert⁴⁾. Die Kontaktspirale wird bei diesem Apparat von einer von Brunck⁵⁾ konstruierten Messingelektrode getragen, welche mittels des Kautschukstopfens, an dem sie befestigt ist und durch den zugleich die sorgfältig mit Guttapercha isolierten stromzuführenden Drähte zu ihr gelangen, in das die Grubenluftprobe enthaltende Verbrennungsgefäß eingesenkt wird. Dieses letztere ist ein Erlenmeyerkolben von ca. 2 Liter Inhalt. Durch Ausmessen wird das Volumen bis zur Marke bestimmt und der Kautschukstopfen bis zu dieser Marke in den Kolbenhals eingeschoben. Von dem Rauminhalt muß das Volumen der Elektroden sowie dasjenige des zugleich als absperrende und als schützende Schicht für den Kautschukstopfen eingeführten Wassers

¹⁾ Hempel, Gasanalytische Methoden, 4. Aufl., Braunschweig 1913, S. 331, 332.

²⁾ Fresenius, Referat über diese Methode in der Zeitschr. f. anal. Chem. 19 (1880) 474.

³⁾ Winkler, Lehrb. d. techn. Gasanalyse, 8. Aufl., Leipzig 1901, S. 180 bis 184.

⁴⁾ Hesse, Vierteljahrschr. f. gerichtl. Medizin [N. F.] 31, 2.

⁵⁾ Die chemische Analyse der Grubenwetter (Freiberg).

(10 cm) in Abzug gebracht werden. Während der Verbrennung wird der Kolben außerdem zur Kühlung in ein mit Wasser gefülltes Gefäß getaucht und der nach oben gerichtete Boden durch den Ring eines Stativs beschwert. Um sicher zu gehen, daß alles Methan verbrannt ist, muß die Platinspirale während nahezu einer halben Stunde in hellem Glühen gehalten werden. Ein zu starkes Glühen ist jedoch wegen der Mitverbrennung von Stickstoff ebenfalls zu vermeiden, worauf Hempel¹⁾ hingewiesen hat. Diese Fehlerquelle ist völlig vermieden bei der Arbeitsweise, deren sich Dennis bei der Methanbestimmung bedient²⁾. Dennis benutzt hierzu den von ihm und Hopkins³⁾ für die Quecksilbersperrung eingerichteten Apparat, den Winkler⁴⁾ für die Bestimmung von Methan in Gasgemischen⁵⁾ (nach Eliminierung der absorbierbaren Bestandteile) konstruiert hat, eine Vorrichtung, bei der die Coquillionsche Spirale in Hempels „Gaspipette für feste und flüssige Absorptionsmittel“ eingelassen ist.

Im Gegensatz zu Winkler, der das zuvor mit Luft vermischte Gas allmählich an die Kontaktspirale gelangen läßt, bringt Dennis erst die ganze Gasprobe in die Pipette, mißt in der Burette ein zur Verbrennung mehr als ausreichendes Sauerstoffvolumen ab und läßt den Sauerstoff langsam zu dem an der glühenden Platinspirale verbrennenden Gas hintüberstreichen. Da dieses anfangs im Ueberschuß ist, so wird die Intensität der Verbrennung während der ersten, für die Mitverbrennung von Stickstoff gefährlichsten Phase so weit gemildert, daß kein Stickstoff verbrennen kann, auch wenn man das Gemisch, um die Verbrennung des Methans quantitativ durchzuführen, während längerer Zeit der Wirkung des glühenden Platindrahtes überläßt⁶⁾. So Vorzügliches diese Methoden aber auch zu leisten vermögen, so besitzen sie doch den einen praktischen Nachteil: die Abhängigkeit vom Vorhandensein eines elektrischen Stroms. Diesen Nachteil vermeidet die von Drehschmidt benutzte Methode, bei der die Verbrennung in der durch irgendeine Flamme zum Glühen erhitzten, zu Eingang dieses Kapitels beschriebenen Platinkapillare aus-

¹⁾ Hempel, loc. cit. Fußnote 1, vorige Seite, S. 330.

²⁾ Hempel, loc. cit. Fußnote 1, vorige Seite, S. 111, 112.

³⁾ Dennis u. Hopkins, Zeitschr. f. anorg. Chem. 19 (1899) 179.

⁴⁾ Winkler, loc. cit. Fußnote 1, S. 175.

⁵⁾ Erdgas, Sumpfgas, Bläsgas der Kohlengruben, Leuchtgas, Generatorgas usw.

⁶⁾ Ueber eine Fehlerquelle und deren Vermeidung siehe ferner Hempel, loc. cit. S. 112, 113.

geführt wird, die auch durch eine mit Platindraht fast völlig ausgefüllte durchsichtige Quarzröhre ¹⁾ ersetzt werden kann ²⁾.

Als Katalysator wirkt wahrscheinlich auch der bei der bei weitem nicht so leistungsfähigen Methode der Verbrennung des Methans im Eudiometer für schlagende Wetter zur Zündung dienende Platindraht. Bei der Analyse von Luft, die 1—5 % Methan enthält, hat N. Gréhaut ³⁾ hierbei die interessante Beobachtung gemacht, daß die Verbrennung des Kohlenwasserstoffs eine starke Beschleunigung durch Knallgas erfährt. Während zur Bewerkstelligung einer vollständigen Verbrennung des Grubengases allein der Zünddraht mindestens 600mal zum Glühen gebracht werden muß, reicht ein einmaliges Glühendwerden des Platindrahtes hin, wenn gleichzeitig Knallgas zugegen ist. Selbstverständlich handelt es sich bei dieser „induzierten Reaktion“ ⁴⁾, geradeso wie bei der völlig analogen Wirkung, die das Knallgas auf die Oxydation des Stickstoffs ausübt, um einen rein thermischen Einfluß ⁵⁾. Die Wärme, welche bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff, wie auch bei einzelnen analogen Reaktionen (loc. cit.) frei wird, begünstigt die Oxydation von gleichzeitig anwesenden Stoffen.

Zum Schluß sei hinsichtlich der Berechnung von Methananalysen daran erinnert, daß 1 Vol. Methan 2 Vol. Sauerstoff zu seiner Verbrennung verbraucht und daß sich hierbei 1 Vol. Kohlensäure bildet.

Erwähnt sei an dieser Stelle endlich auch die Anwendung, welche Platin zum Anzeigen von Leuchtgas und anderen brennbaren Gasgemischen in einer von Friedrich Heinrich Schröder patentierten Vorrichtung ⁶⁾, bei welcher Platinschwamm mit einem schlechten Wärmeleiter kombiniert ist, gefunden hat.

Aber nicht allein als „Mittel zum Zweck“, wie in den genannten Fällen, sondern auch zu seiner eigenen Auffindung hat die katalytische Wirkung des Platins und der Platinmetalle gegenüber brennbaren Gasen in der analytischen Chemie Eingang gefunden. Wie im *allgemeinen Teil* (S. 27) erwähnt wurde, ist schon gleich nach Döbe-

¹⁾ Milchiger Quarz ist ungeeignet, da er nicht völlig gasdicht ist.

²⁾ Die nämliche Platinkapillare wird von Hempel (loc. cit. Fußnote 1, S. 106) als Hilfsapparat zur Herstellung reinen Wasserstoffs und Sauerstoffs für die Gasanalyse empfohlen, da das glühende Metall beigemengten Sauerstoff bzw. Wasserstoff an sich zu reißen vermag.

³⁾ N. Gréhaut, Compt. rend 145 (1907) 625.

⁴⁾ Siehe das Kapitel. Den katalytischen verwandte Erscheinungen im *Allg. Teil*, S. 286.

⁵⁾ Ebenda, S. 296.

⁶⁾ D.R.P. Kl. 74 b, Nr. 286 920 (1909).

reiners epochemachendem Versuch von Bischof (loc. cit.) der Vorschlag erhoben worden, Platin durch Aufströmen von Wasserstoff nachzuweisen, und in ganz ähnlicher Art haben Curtman und Rothberg¹⁾ in jüngster Zeit die „Glühreaktion“ der Platinmetalle zu deren Ermittlung benutzt. Sie verfahren dabei in der Weise, daß sie 0,2 ccm der auf einen Platingehalt zu prüfenden Lösung durch dünnes Asbestpapier²⁾ aufsaugen³⁾, dasselbe zur Rotglut erhitzen und in den Gasstrom eines Bunsenbrenners einbringen. Ist mindestens 0,002 mg Platin, 0,005 mg Iridium, 0,0005 mg Palladium oder 0,0009 mg Rhodium vorhanden, so glüht das Asbestpapier auf.

Die Schwefelbestimmung im Leuchtgas Während bei den bisher besprochenen Gasanalysen in der Mehrzahl der Fälle Palladiumpräparate zur Verwendung kamen, wird im wesentlichen nur das Platin zur Schwefelbestimmung im Leuchtgas benutzt in einer Reihe von Variationen der Valentinschen Methode, deren Prinzip ist, das zu untersuchende Leuchtgas mit überschüssiger Luft in Gegenwart von Platinschwamm zu verbrennen.

Valentin⁴⁾ selbst verfuhr dabei in der Weise, daß er in eine Porzellanröhre ein mit Platinschwamm gefülltes und an beiden Enden mit feinem Platindraht verschlossenes Rohr aus Platindrachnetz einschob und in geeigneter Weise mit Absorptionsapparaten und einem Behälter verband, der die Zuströmung von Gas und Sauerstoff oder Luft zu regulieren gestattet. Hierauf erhitze Valentin zum Glühen, wodurch der Schwefel, der aus irgendwelchen schwefelhaltigen Verunreinigungen des Leuchtgases stammt, zu Schwefelsäure verbrannt wird. Um sicher zu sein, daß die Oxydation eine vollständige ist und nicht schweflige Säure der Schwefelsäure beigemengt ist, wurde der Schwefelsäuredampf durch eine Kaliumchlorat und Salzsäure enthaltende Flasche geleitet. Der Rest der weiterströmenden Schwefelsäure wird von fester, aus metallischem Natrium hergestellter, schwefelfreier Natronlauge absorbiert. Die Bestimmung der Schwefelsäure in den Absorptionsgefäßen geschieht in der gewöhnlichen Weise.

¹⁾ Curtman u. Rothberg, Journ. Amer. Chem. Soc. 33 (1911) 718.

²⁾ Format 0,5 × 8,0 cm, Dicke = 0,3 mm

³⁾ Nachdem sich das Papier vollgesogen hat, wird das Wasser abgedampft; hierauf taucht man das Blatt von neuem in die Lösung, dampft das Wasser neuerdings ab usw. bis die betreffende Flüssigkeit vollständig aufgenommen ist.

⁴⁾ Valentin, Chem. News 17/18 (1868) 89. Die Porzellanröhre soll nach Valentins Angaben eine Länge von „12 Zoll“, die Platinröhre eine Länge von „6 Zoll“ besitzen.

In der von Tieftrunk¹⁾ verbesserten Form wird die Valentinsche Methode so ausgeführt, daß das in einem Zähler gemessene Gas mit dem 8—10fachen, gleichfalls in einem Zähler gemessenen Luftvolumen über eine Rolle von glühendem Platinnetz oder Platinschwamm geleitet wird. Das aus Platin bestehende Verbrennungsrohr ist gegen das hintere Ende zu erweitert und wird an dieser Stelle mit gekörntem Kaliumkarbonat gefüllt, welches die Aufgabe hat, die gebildete Schwefelsäure zu absorbieren. Zu einer Analyse sind 40 bis 50 Liter Gas erforderlich, wovon 15—20 Liter in einer Stunde verbrannt werden. Aus der salzsauren, mit viel Wasser versetzten Lösung des Kaliumkarbonats wird die absorbierte Schwefelsäure mit Bariumchlorid gefällt. Abgesehen von anderen Uebelständen²⁾, wird die Methode störend beeinflusst durch die großen Quantitäten des Absorptionsmittels Kaliumkarbonat, neben welchem eine relativ sehr geringe Schwefelsäuremenge bestimmt werden muß. Das Kaliumkarbonat haftet dem Bariumsulfat hartnäckig an.

Knublauch³⁾ hat es sich daher angelegen sein lassen, ohne Beeinträchtigung der Genauigkeit der Resultate⁴⁾ auf einfacherem Wege zum Ziele zu gelangen. Auch dieser Forscher oxydiert den Schwefel zu Schwefelsäure durch den Sauerstoff der Luft in Gegenwart von erhitztem, fein verteiltem Platin und berücksichtigt die geringe Menge schweflige Säure, welche nebenbei entsteht. Die Verbrennung wird in einem aus schwer schmelzbarem Glase hergestellten Verbrennungsrohr von 9—10 mm lichter Weite ausgeführt. Dieses Rohr ist zu einem Schnabel von ca. 8 cm Länge und einem äußeren Durchmesser von 6 mm ausgezogen. Die Länge des Rohres bis zum Schnabel beträgt 30 cm. In der Höhe des Schnabelansatzes wird das Rohr mit 1 g zuvor geglühtem Platinasbest⁵⁾ beschickt, welcher eine lockere Schicht bilden muß, damit das Gas ohne Schwierigkeit mittels einer gut funktionierenden Wasserstrahlpumpe durchgesaugt werden kann. Das Rohr wird mit dem Absorptionsgefäß verbunden, welches eine sehr stark verdünnte Lösung von Kalilauge oder Kaliumkarbo-

¹⁾ Zitiert nach Knublauch, Fußnote 3, diese Seite.

²⁾ Die Methode ist kostspielig und zeitraubend.

³⁾ Knublauch, Zeitschr. f. anal. Chem. 21 (1882) 885 (ebenda die Abbildung des Apparates).

⁴⁾ Als genau bezeichnet man die Resultate von Schwefelbestimmungen im Leuchtgas bei Differenzen von 0,2—0,3 g pro 10000 Liter.

⁵⁾ Der Platinasbest muß vor dem Gebrauch durch gutes Auswaschen völlig alkalifrei gemacht werden und soll nur von guter Qualität sein (Winkler, Industriegas, S. 258).

nat¹⁾ enthält. Das Abmessen des Gases, von dem ein geringeres Volumen notwendig ist als bei der Valentinschen Methode, erfolgt nicht durch einen Zähler, sondern durch einen kleinen Behälter von bekanntem Volumen, das auf Normaldruck und Normaltemperatur reduziert wird. Nach erfolgter Verbrennung, die 50 Minuten bis 1¼ Stunde in Anspruch nimmt, wird die Absorptionsflüssigkeit unter gutem Nachspülen in ein Kölbchen gebracht und zur vollständigen Oxydierung von allenfalls noch vorhandener schwefliger Säure mit Chamäleonlösung und Salzsäure zum Kochen erhitzt. Hierauf wird die Schwefelsäure als Bariumsulfat gefällt. Die in 100 000 Liter enthaltene Schwefelmenge gibt, mit 0,00035 multipliziert, die Volumenprocente des Gases an Schwefelkohlenstoffdampf.

An dem Knublauchschen Verfahren ist von Poleck²⁾ ausgesetzt worden, daß es nicht wesentlich einfacher sei als dasjenige von Valentin-Tieftrunk, und er zieht es daher vor, die Oxydation des Schwefels mit Natriumhypobromit auszuführen.

Der katalytischen Methode zur Schwefelbestimmung im Leuchtgas, welche Valentin und Knublauch empfohlen haben, reiht sich des weiteren diejenige von Calkins³⁾ an⁴⁾. Nach diesem Autor wird das Gas durch eine im Verbrennungssofen erhitzte Röhre geleitet, welche platinirten Asbest oder Bimsstein enthält. Der gebildete Schwefelwasserstoff wird in zwei Waschflaschen, welche ammoniakalische Kadmiumlösung enthalten, absorbiert. Danach wird die Absorptionsflüssigkeit aus beiden Flaschen in ein großes Becherglas gespült, mit viel starker Salzsäure versetzt und unter Zugabe von Stärkelösung mit Jod bis zur bleibenden Blaufärbung titriert. Wird das Kadmiumsulfid erst abfiltriert und dann Salzsäure zugesetzt und titriert, so läßt sich die Bildung einer beträchtlichen Menge von Chlorammonium vermeiden.

¹⁾ Etwa 0,1 g

²⁾ Poleck, Zeitschr. f. anal. Chem. 22 (1888) 171.

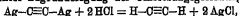
³⁾ Calkins, Journ. gas light 57, 87.

⁴⁾ Siehe ferner an alten Angaben über Schwefelbestimmung im Leuchtgas: Letheby, Chem. News 7/8 (1863) Nr. 78; Evans u. Letheby, Journ. f. Gasbel 6 (1863) 358; Anderson, Ebenda 9 (1866) 470; siehe über die Kontroverse hinsichtlich der Schwefelbestimmung im Leuchtgas nach dem Verfahren von Letheby (loc. cit.), Valentin (loc. cit.) und Anderson (loc. cit.): Journ. f. Gasbel 11 (1868) 347, 387, 12 (1869) 485, 14 (1871) 28. Wichtig war seinerzeit besonders auch die Methode, welche Brügelmann, Chem.-anal. Untersuchungen, Inaug.-Dissert. der Universität Tübingen, 1877, S. 32; Zeitschr. f. anal. Chem. 15 (1876) 1, 175, angegeben hat. Weitere Literatur ebenda; siehe ferner Fresenius, Quantitative Analyse und Winkler, Industriegase, 1. Aufl. 1879.

Auf demselben Prinzip wie die im vorigen besprochenen älteren Verfahren beruht ferner eine Methode, welche Cl Winkler¹⁾ 1901 zur Bestimmung von Schwefelwasserstoff, Schwefelkohlenstoff und Azetylen im Leuchtgase empfohlen hat. Bei diesem Verfahren werden an das mit Platinasbest gefüllte, bei ganz dunklem Glühen gehaltene, 25 cm lange Verbrennungsrohr je zwei bis drei mit 25 ccm einer konzentrierten, ammoniakalischen Silbernitratlösung beschickte Volhardsche Absorptionsgefäße vorn und hinten angeschlossen, durch welche die zu einer Untersuchung verwendeten, in einer Gasuhr oder einem Aspirator gemessenen ca. 100 Liter Gas binnen 10—12 Stunden hindurchgesandt werden. In den der Verbrennungsröhre vorgeschalteten Absorptionsapparaten wird der im Gas als Schwefelwasserstoff vorhandene Schwefel, wie auch das Azetylen an Silber gebunden. Der Schwefelkohlenstoffanteil und der in anderer Form (Phenylsenföl usw.) im Leuchtgas enthaltene Schwefel wird dagegen erst durch die Behandlung mit dem heißen Platinasbest in Schwefelwasserstoff übergeführt in einem Prozeß, der mit der Reduktion des Stickstoffs beim Kjeldahlverfahren wesensverwandt sein dürfte, und nach dem Verlassen des Verbrennungsrohres gelangt dann der neuentstandene Schwefelwasserstoff in derselben Weise zur Absorption in der Silbernitratlösung, wie dies für den vorgebildeten Schwefelwasserstoff angegeben worden ist. Das Schwefelsilber der beiden Paare von Absorptionsapparaten vor und hinter dem Verbrennungsrohr wird getrennt zur Filtration gebracht, und bei dem dem vorgebildeten Schwefelwasserstoff entsprechenden Anteil eine Trennung von Azetylsilber durch Uebergießen des Niederschlags mit verdünnter Salzsäure auf dem Filter selbst bewerkstelligt. Das Azetylen entweicht, und aus dem restierenden Gemisch von Chlorsilber und Schwefelsilber wird das erstere nach dem Auswaschen mit verdünntem Ammoniak herausgelöst²⁾. Das zurückbleibende Schwefelsilber wird nach dem Verbrennen des Filters im Wasserstoffstrom geglüht und das gebildete metallische Silber gewogen. In gleicher Weise wird auch das dem Schwefelkohlenstoffanteil zugehörige Schwefelsilber behandelt. Es entspricht dann 1 g Silber 0,1486 g Schwefel, 0,1579 g (103,78 ccm) Schwefelwasserstoff

¹⁾ Cl. Winkler, Lehrb. d. techn. Gasanalyse, 8. Aufl., Leipzig 1901, S. 146.

²⁾ Aus der ammoniakalischen Lösung wird das Chlorsilber durch Ansäuern mit Salpetersäure wieder ausgefällt, zur Wägung gebracht und daraus das Azetylen berechnet unter Zugrundelegung der Umsetzungsgleichung:



1 g AgCl = 0,0907 g (78,12 ccm) Azetylen.

und 0,1764 g (52,12 ccm CS_2 -Gas) Schwefelkohlenstoff. Meist wird jedoch nur der Gesamtgehalt des Schwefels im Leuchtgas ermittelt, und zwar gibt hier Hempel¹⁾ der von ihm etwas modifizierten nicht-katalytischen Methode von Drehschmidt²⁾, bei der eine bestimmte Menge Gas durch eine kleine Flamme verbrannt und die gebildete Schwefelsäure bestimmt wird, den Vorzug³⁾.

Handelt es sich nur um den qualitativen Nachweis von Schwefelkohlenstoff im Leuchtgas, so würde derselbe nach einer alten Notiz von Ulex⁴⁾ schon dadurch gelingen, daß man über einem Bunsenbrenner etwa $\frac{1}{2}$ Liter Wasser in einer Platinschale verdampft. Ist das Gas schwefelkohlenstoffhaltig, so soll sich auf der Außenseite der Schale eine schmierige Flüssigkeit absetzen, die aus konzentrierter Schwefelsäure besteht. Das Platin scheint bei dieser Oxydation jedoch nicht absolut notwendig zu sein, da sich auch Lampengläser, welche die Flamme eines Schwefelkohlenstoff enthaltenden Gases umgeben, inwendig weiß beschlagen und lokale Inkrustationen von schwefelsaurem Ammon aufweisen. Immerhin kann man wohl auch hier eine reaktionsbegünstigende Wirkung des Platins annehmen.

Der vorhin erwähnten Schwefelreduktion reiht sich an, daß die verschiedensten Metalle der Platingruppe, Platin⁵⁾, Iridium, Palladium, Rhodium und Ruthenium, sowie ferner Nickel und Eisen als feines Pulver dazu benutzt werden, um das unverbrannte Gas von Schwefelkohlenstoff zu befreien⁶⁾, indem die Metalle den vorhandenen Wasserstoff veranlassen, sich mit dem Schwefel des Schwefelkohlenstoffs zu Schwefelwasserstoff zu verbinden, welcher letztere Verbindung nachher abgeschieden wird.

Die fraktionierte Verbrennung. Mit Hilfe von Palladium in Form von Palladiumasbest oder Schwamm gelingt ferner die Trennung von Gasen, indem man das Gasgemisch einer fraktionierten Verbrennung unterwirft.

¹⁾ Hempel, Gasanalytische Methoden, 4. Aufl., Braunschweig 1918, S. 260.

²⁾ Drehschmidt, Chem.-Ztg. 11 (1887) 1832.

³⁾ Vgl. ferner Ferd. Fischer, Zeitschr. f. angew. Chem. 10 (1897) 302.

⁴⁾ Ulex, Deutsche Ind.-Ztg. 11 (1870) 379.

⁵⁾ Als Mohr, als kompaktes Metall und in Form von mit Platinchlorid imprägnierten Tonkugeln. Auch Iridium wird als Iridiumchlorid in dieser Weise angewandt.

⁶⁾ Nach v. Quaglio, Engl. Pat. Nr. 3980 vom 27. Oktober 1877, geschieht die Reinigung des Leuchtgases in der Weise, daß die Kontaktsubstanzen in Röhren gelegt werden, durch welche man unter Erwärmen das Gas streichen läßt. Wenn die Katalysatoren erlahmen, wird ihre Wirkung durch Ausglühen in einem Luftstrom wiederhergestellt.

Die ersten Versuche einer derartigen Trennung sind schon in der Döbereinerschen Epoche angestellt worden. Turner, welcher sich zuerst mit diesem Gegenstand beschäftigte, war jedoch zu keinem positiven Ergebnis gelangt. Vielmehr sagt er, in Hinblick auf seine Studien über die Einwirkung der Platinpillen auf Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenoxyd, Wasserstoff und Aethylen und andere verschiedenartig zusammengesetzte Gasgemische: „Es scheint nach diesen Versuchen, daß uns das Platinum bei der Trennung dieser Gase keine Hilfe zu bieten vermag“¹⁾).

Glücklicher war W. Henry²⁾, welcher nicht lange nachher feststellte, daß beim Ueberleiten eines Gemisches von Wasserstoff, Sauerstoff, Methan und Kohlenoxyd über auf 177° erhitzten Platinschwamm Wasserstoff und Kohlenoxyd verbrannt werden, während Methan intakt bleibt. Es war jedoch Henry nicht möglich, die Methode in eine für die gasanalytische Praxis geeignete Form zu bringen, ob schon er die ganze analytische Bedeutung der neu gefundenen Tatsache erkannte. Es blieb Hempel³⁾ vorbehalten, das von Henry gefundene Prinzip in die Praxis umzusetzen.

Hempel stellte zunächst fest, daß fein verteiltes Palladium, nachdem es an der Luft erhitzt worden ist⁴⁾, die Fähigkeit besitzt, aus einem Gemisch von Stickstoff, Wasserstoff und Methan allen Wasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur zu eliminieren, während das Methan bei 100° noch keine Spur einer Verbrennung zeigt. Die Sumpfgasverbrennung beginnt erst bei ungefähr 200°. Das Verschwinden des Wasserstoffs beruht nach Hempel darauf, daß das Palladiumoxydul seinen Sauerstoff auf den Wasserstoff überträgt, wodurch ein Teil des Wasserstoffs zu Wasser verbrennt. Durch die frei werdende Reaktionswärme wird nun das Palladium auf Temperatur gebracht, bei welchen sein Wasserstoffokklusionsvermögen sehr groß ist, so daß es den ganzen unverbrannten Rest des Wasserstoffs zu absorbieren vermag. Wird das Palladium hierauf in einen Luftstrom gebracht, so verbrennt der okkludierte Wasserstoff, und wenn eine hinreichende Menge Wasserstoff okkludiert war, so geht

¹⁾ Turner, Edinburgh philosoph. Journ. 11 (1824) 113.

²⁾ W. Henry, Ann. philosophy 25 (1825) 423.

³⁾ Hempel, Ber. d. chem. Ges 12 (1879) 636, 1006; Gasanalytische Methoden, 8. Aufl., Braunschweig 1900, S. 157, 162, vgl. ferner die kürzlich erschienene neueste Auflage dieses vorzüglichen Werkes, Braunschweig 1913, S. 162 ff.

⁴⁾ Nach Hempel geht das Palladium bei dieser Operation in Palladiumoxydul über.

das Palladium in Oxydul über und kann zu einer neuen „fraktionierten Verbrennung“ verwendet werden.

Ueber die Wasserstoffbestimmung, welche einfach dadurch geschieht, daß man die Differenz des Gasvolumens vor und nach dem Ueberleiten über Palladium feststellt, gibt Hempel noch folgende Einzelheiten: Es ist wichtig, daß alle durch andere Substanzen absorbierbaren Gase eliminiert werden, bevor man das Gasgemisch der Behandlung mit Palladium unterwirft, da eine Anzahl Gase die Reaktion ungünstig beeinflussen¹⁾; auch soll immer ein geringer Ueberschuß an Palladiumoxydul verwendet werden²⁾. Zur Absorption des Kohlenoxyds darf keine saure Kupferchlortrlösung, sondern nur eine ammoniakalische zur Anwendung kommen, da schon Spuren von Salzsäure die fraktionierte Verbrennung verhindern. Ferner wird das U-Rohr, welches das vorher auf dem Deckel eines Platintiegels grammweise zum Glühen erhitzte Palladium enthält³⁾, in Wasser von Zimmertemperatur⁴⁾ eingesetzt und das Gasgemisch mehrmals darübergelitet.

Nach der Absorption des Wasserstoffs wird der nur noch aus Methan und Stickstoff bestehende Gasrest verbrannt⁵⁾. Die gefundene Kontraktion ist ein exaktes Maß für die Menge des vorhandenen Methans.

¹⁾ Hempel glaubt, daß solche schädlich wirkenden Gase leichter vom Palladiumoxydul verbrannt werden als Wasserstoff, und daß die hierbei frei werdende Wärme nicht hinreicht, um das Metall auf die für die Okklusion notwendige Temperatur zu bringen. Es findet daher keine Wasserstoffabsorption statt.

²⁾ Dies ist notwendig, damit nach der Verbiennung der geringen Mengen von beigemengtem Kohlenoxyd, Ammoniak usw. noch Palladiumoxydul vorhanden ist, welches auf den Wasserstoff zu wirken vermag.

³⁾ In der ersten Abhandlung in den Ber. d. chem. Ges. (loc. cit. vorige Seite, Fußnote 8) werden 4—5 g angegeben; in der zweiten dagegen nur $\frac{1}{2}$ g.

⁴⁾ In der ersten Abhandlung gibt Hempel Wasser von 100° an, bei welcher Temperatur jedoch Methan-Wasserstoff-Sauerstoff-Gemische explodieren. Bei Anwendung von Luft an Stelle des Sauerstoffs besteht keine Explosionsgefahr.

⁵⁾ Was die Temperatur anbetrifft, welche zur Verbrennung des Methans erforderlich ist, so hat Richardt, Journ. f. Gasbel. 47 (1904) 568, 590, ebenso wie früher schon Haber gefunden, daß bei 450° noch kein Methan verbrannt wird, und beim raschen Ueberleiten eines Methan-Luft-Stroms über Palladium findet noch bei 600—650° C. keine Verbrennung statt. Ist gleichzeitig Wasserstoff zugegen, so übt dessen Oxydation keinen Einfluß aus auf die Methanverbrennung, wenn das Gas langsam über die Kontaksubstanz geleitet wird. Bei raschem Ueberleiten wirkt dagegen die Verbrennungswärme des Wasserstoffs temperatursteigernd, so daß Methan oxydiert werden kann. Aethan verhält sich wie Methan, während Äthylen schon bei 300° verbrennt.

Eine Modifikation des Hempelschen Verfahrens hat Gräfe¹⁾ bei der Analyse von Oelgas benutzt. Dieses enthält zum Unterschied von gewöhnlichem Kohlengas außer Methan auch dessen höheres Homologes, das Aethan²⁾ Die Verpuffungsmethode kann daher erst nach der Entfernung des Wasserstoffs angewandt werden, die durch fraktionierte Verbrennung mittels Palladiummohr oder durch Palladiumabsorption bewerkstelligt wird. Gräfe verfährt in der Weise, daß er erst das Palladiumrohr mit Kohlensäure füllt, dann den Wasserstoff verbrennt und das entstehende Wasser in einer Kaliumhydroxyd enthaltenden Röhre absorbiert. Der Gasrest wird mit 5—10 ccm Kohlensäure in die Meßbürette gespült, die Kohlensäure entfernt und das Volumen abgelesen. Hierauf wird das Gas zur Verpuffung gebracht und der höhere Paraffinkohlenwasserstoff als Aethan berechnet, da dieses nach Gräfe allein in Betracht kommen soll.

Ebenso gute Resultate wie Hempel erhielt Hoppe-Seyler³⁾ bei der Bestimmung von Wasserstoff neben Methan in Gasmischen. Weder durch Explosionen noch durch eine partielle Verbrennung des Methans traten Störungen ein. Hoppe-Seyler verbrennt den Wasserstoff ebenfalls mittels Palladium, wobei er eine Modifikation des von Winkler zu dem nämlichen Zweck empfohlenen Apparates⁴⁾ benutzt⁵⁾. Das Gasmisch läßt er 5mal durch eine schwach erwärmte, das Palladium enthaltende Kapillare⁶⁾ hin und her streichen.

Phillips⁷⁾ hat demgegenüber behauptet, daß die Verbrennung des Wasserstoffs in Gasmischen mit Palladiumasbest zu riskiert sei, weil auch andere Gase mit verbrannt wurden, und er schlägt daher vor, ein U-Rohr von 3 mm Weite, dessen Enden in spitzen Winkeln nach unten gebogen sind, zu verwenden. Der U-förmig gebogene

¹⁾ Gräfe, Journ. f. Gasbel. 46 (1908) 524.

²⁾ Verdacht auf einen Aethangehalt besteht dann, wenn die bei der Verbrennung gefundene Kontraktion geringer ist als die doppelte Kohlensäuremenge (Hempel, loc. cit. 1913, S. 254).

³⁾ Hoppe-Seyler, Zeitschr. f. physiol. Chem. 11 (1887) 257

⁴⁾ Hoppe-Seyler verwendet Quecksilber als Sperrflüssigkeit.

⁵⁾ Ueber die Anwendungen der fraktionierten Verbrennung bei Naturgas, Bläsgas, Sumpfgas, Leuchtgas, Generatorgas usw. siehe Winkler, Lehrb. d. techn. Gasanalyse, 8. Aufl. 1901, S. 177, 178, 188, 189.

⁶⁾ Die Kapillare ist 12 cm lang und 1—1½ mm weit. Der Palladiumasbest wird in Form eines ca. 10 mm langen und ¼ mm dicken Röhrchens in die Mitte der Kapillare gebracht, dann werden von beiden Seiten ungefähr 1,5 cm lange Platindrähte eingeschoben, die Enden umgebogen und die Verbindung mit Bürette und Kapillare hergestellt.

⁷⁾ Phillips, Journ. Amer. Chem. Soc. 23 (1901) 354

Teil enthält Palladiumasbest¹⁾ oder nach Hempel²⁾ $\frac{1}{2}$ g Palladiummetall und befindet sich in einem mit Wasser gefüllten Silbergefäß, das nahezu auf Siedetemperatur erhitzt wird. Das U-Rohr ist auf der einen Seite mit einer Gasbürette, auf der anderen mit der Hempelschen Pipette verbunden.

Wie Phillips, so hat sich auch Charitschkow³⁾, welcher sich mit der fraktionierten Verbrennung von Wasserstoff, Kohlenoxyd, Isopentan und Methan mit Hilfe von Palladiumasbest beschäftigt hat, skeptisch über die Winklersche Methode geäußert, die er nur dann für brauchbar erklärt, wenn das Gasgemisch weit mehr Methan als Wasserstoff enthält.

Brunck⁴⁾ hat diese Angaben nachgeprüft und gefunden, daß sie durchaus nicht den Tatsachen entsprechen, wenn die folgende, mit der Winklerschen übereinstimmende Vorschrift eingehalten wird.

Es darf nur Luft, niemals reiner Sauerstoff⁵⁾ zur Anwendung kommen⁶⁾. Ferner verwende man nicht mehr als 25 ccm des brenn-

¹⁾ Der Palladiumasbest darf nach Hempel (folgende Fußnote) nicht zum Glühen kommen, da sonst Methan verbrennt, das Metall darf höchstens vorbeigehend an einzelnen Stellen aufglühen.

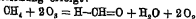
²⁾ Hempel, Gasanalytische Methoden, 4. Aufl. 1913, S. 163, 164.

³⁾ Charitschkow, Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. 34 (1902) 461, 710.

⁴⁾ Brunck, Zeitschr. f. angew. Chem. 16 (1903) 695.

⁵⁾ Es sei jedoch betont, daß Hempel (loc. cit. 1913, S. 256) im „Abschnitt Oelgas“ angibt, daß „eine wesentlich größere Genauigkeit der Verbrennungsanalyse“ erreicht werde, wenn man bei Verwendung der Apparate von Drehschmidt (loc. cit.) und von Dennis u. Hopkins, Zeitschr. f. anorg. Chem. 19 (1899) 179, statt mit Luft mit reinem Sauerstoff verbrennt. Der aus Sumpfgas, Wasserstoff und Stickstoff bestehende Gasrest kann so verbrannt werden.

⁶⁾ Wie der Stickstoff bei Anwendung von Luft die Wirkung des Sauerstoffs abschwächt, so vermag dies auch das Methan, das nach Charitschkow die Winklersche Methode brauchbar macht, wenn es in großem Überschuß zugegen ist. Noch schlechter als mit reinem Sauerstoff würden die Resultate ausfallen, wenn Sauerstoff zur Verwendung kommt, dem Gelegenheit zu einer, wenn auch noch so geringen Aktivierung gegeben worden ist, denn es hat Gréhaut, Compt. rend. 145 (1907) 625, die viel leichtere Angreifbarkeit des Methans durch elektrolytischen Sauerstoff festgestellt, und Hauser u. Herzfeld, Ber. d. chem. Ges. 45 (1912) 3515, haben auf die glatte, bei gewöhnlicher Temperatur und schon bei geringen Konzentrationen vorstatten gehende Reaktion des Methans mit Ozon, die nach der Gleichung erfolgt:



ihre elegante Nachweismethode geringer Methanmengen in Gasgemischen gegründet. Die genannten Forscher verfahren dabei in der Weise, daß sie das zu prüfende Gas, nach Entfernung der absorbierbaren Bestandteile, in langsamem Strom mit dem in der Kolbe-Berthelotschen Röhre gewonnenen, ozonisierten

baren Gasgemisches, erhitzte den Palladiumasbest nur ganz schwach durch das unter der Kapillare befindliche Flämmchen und leite das Gasgemisch so langsam über die Kontaktschicht, daß der Asbestfaden nur auf der Seite schwach glüht, wo das Gas eintritt. Bei dieser Methode verbrennt nach Brunck aller Wasserstoff, ohne daß das Methan dabei angegriffen wird. Hempel (loc. cit. S 164) schreibt vor, 100 ccm Gas in ca. 8 Minuten die Kapillare passieren zu lassen, da unter diesen Bedingungen keine Gefahr einer Methanverbrennung besteht. Nach 1maligem Durchleiten war der Wasserstoff meist, nach 3maligem Durchleiten in allen Fällen verbrannt. Auch gibt Hempel (S. 170) an, daß man zur völligen Sicherheit, daß die letzten Spuren von Kohlenoxyd und Ammoniak verbrannt werden, nicht zu wenig Palladium (4—5 g) verwenden dürfe.

Nicht weniger günstige Resultate haben die Versuche von Richardt¹⁾ ergeben, welcher in Gemischen von Methan und Wasserstoff durch erhitzten Palladiumdraht nur den Wasserstoff verbrannte, während das Methan intakt blieb. Gemische von Aethan und Aethylben mit Wasserstoff liefern dagegen weniger gute Resultate.

(2—8 % O₂ enthaltenden) Sauerstoff vermischt und nach der Absorption des gebildeten Formaldehyds (Durchleiten durch ein mit angefeuchteter Glaswolle beschicktes Rohr und in ein Becherglas hindurchspülen) denselben nach der Methode von Mannich, Arb. a. d. pharm. Inst. d. Universität Berlin, 1906, S. 8, mit Morphin-Schwefelsäure nachweisen. Natürlich kann auch eine der vielen anderen Formaldehydreaktionen benutzt werden. So könnte sich vielleicht auch die ziemlich empfindliche „Peroxydaseaktion“ (Blaufärbung des Terpentinumgallikgemisches oder besser des Benzidins), wie auch die „Katalaseaktion“ (Wasserstoffperoxydzersetzung), welche die Verfasserin beim Formaldehyd feststellte [siehe Zeitschr. f. allg. Physiol. 17 (1914) 349, Ber. d. chem. Ges. 47 (1914) 1024], hierzu verwenden lassen.

Vielleicht läßt sich die schöne Methode von Hauser auch umgekehrt zur sicheren Ermittlung geringer Ozonmengen benutzen, was bei einem Zusammenhang zwischen Ionisierung und Ozongehalt der Luft von großer Bedeutung wäre für die Analyse der Luft, z. B. in Tunneln, denn mit der Zunahme der Luftionisation wächst die Gefahr des Versagens der Isolatoren, das sich gerade bei den großen, elektrisch betriebenen Alpenbahnen (Lötschberg-Simplon) als eine der häufigsten Störungsquellen herausgestellt hat. Außer den analytischen Anwendungen dürfte die interessante Reaktion des Methans mit dem Ozon auch auf anderen Gebieten von Bedeutung sein. So käme sie in Betracht für die Verwertung von Erdgasen, namentlich für solche, die sich durch einen hohen Methangehalt auszeichnen. Denn hier war es bisher nicht möglich, durch katalytische oder anderartige Oxydationen aus dem Methan wertvolle Zwischenprodukte der Oxydation zu erhalten. Das Methan wurde entweder gar nicht angegriffen, oder in das Endprodukt der Oxydation, in die vorläufig noch wertlose Kohlensäure übergeführt.

¹⁾ Richardt, Zeitschr. f. anorg. Chem. 38 (1904) 65; Journ. f. Gasbel. 47 (1904) 566, 590.

Der Vollständigkeit wegen sei erwähnt, daß auch die Untersuchung von Brunck einen Kritiker in Macri¹⁾ gefunden hat, welcher behauptet, daß neben der Wasserstoffverbrennung immer sekundäre Reaktionen einhergehen, die zur Bildung von Kohlensäure und Ammoniak führen. Macri schlägt daher vor, Wasserstoff und Methan zusammen zu verbrennen und deren Menge aus der gebildeten Kohlensäure und dem Wasser zu berechnen. Muß eine Trennung durchgeführt werden, so soll man nach Macri das Gas in eine konzentrierte wäßrige Kaliumpermanganatlösung leiten, von welcher dieser Forscher annimmt, daß sie den Wasserstoff nicht angreife, — eine Annahme, die jedoch im Hinblick auf die leichte Angreifbarkeit des Wasserstoffs durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung, worüber im *allgemeinen Teil* (S. 277) berichtet ist, nicht gerade einleuchtend scheinen will. Trotz diesen und anderen Kritiken kann man jedenfalls bei den vielen, von maßgebender Seite abgegebenen günstigen Urteilen über die fraktionierte Verbrennung nicht daran zweifeln, daß man bei genauer Befolgung aller Kautelen zu richtigen Resultaten gelangt²⁾.

Der Wasserstoff kann noch nach einem anderen, doch innerlich mit dem soeben erwähnten (als dessen erste Phase es zu betrachten ist) verknüpften Verfahren von Methan sowie von Äthylen und Kohlensäure getrennt werden. Es basiert dieses von Hempel³⁾ beim Palladiumoxydul enthaltenden Palladiumschwamm und dem noch wirksameren Palladiumschwarz, von Paal und seinen Mitarbeitern beim kolloidalen Palladium benutzten Prinzip auf dem enormen Okklusionsvermögen, welches das betreffende Metall gegenüber dem Wasserstoff zu äußern vermag, während sich den anderen angeführten Gasen gegenüber eine solche Wirkung nicht geltend macht. Es ist diese Trennungsmethode nichts anderes als ein Spezialfall analytischer Trenungsverfahren überhaupt, bei dem an Stelle des gewöhnlicheren ungleichen Vermögens verschiedener fester, flüssiger oder gasförmiger Körper, in ein flüssiges Lösungsmittel einzugehen, das prinzipiell gleiche verschiedene Lösungsvermögen einer Anzahl Gase einem festen Lösungsmittel gegenüber zum Ausdruck kommt. Nur der Wasser-

¹⁾ Macri, L'industria chimica 6, 285.

²⁾ Siehe auch Hempel, loc. cit. S. 166.

³⁾ Der von Hempel benutzte Absorptionsapparat ist bei Hempel, Gasanalytische Methoden, 4. Aufl., Braunschweig 1914, S. 171, abgebildet. Das okkludierende Metall in Form von Palladiumschwamm oder -schwarz befindet sich in einem U-Rohr.

stoff wird von dem Metall erheblich gelöst, und diese lösende Eigenschaft des Metalls befähigt dasselbe zugleich, den Wasserstoff, den freien wie den locker gebundenen an sich zu reißen. Im letzteren Fall wird das Palladium zum oxydativen Agens (siehe S. 338 u. 340).

Paal und Hartmann¹⁾ haben die von Paal und Amberger²⁾ dargestellte³⁾ wäßrige kolloidale Palladiumlösung⁴⁾ zur Wasserstoffbestimmung verwertet. In kolloidaler Form besitzt das Palladium ein besonders hervorragendes Absorptionsvermögen für Wasserstoff⁵⁾, da es insofern ist, das 1000—3000fache seines Volumens an Wasserstoff aufzunehmen⁶⁾, und man könnte die kolloidale Palladiumlösung daher direkt als flüssiges Absorptionsmittel für Wasserstoff in Anwendung bringen. In diesem Falle müßte jedoch nach jedem Versuch das gebildete Palladiumwasserstoffsol durch längere Berührung mit der Luft oder durch Einleiten von Sauerstoff zu dem ursprünglichen Palladiumsol oxydiert werden.

3. Die Wasserstoffübertragungen durch die Metalle der Platingruppe.

Aus dem soeben angeführten Grunde ziehen es Paal und Hartmann vor, die an organischen Nitroverbindungen, Nitrilen, ungesättigten Säuren, Fetten usw. angestellten Beobachtungen über die wasserstoffübertragende Fähigkeit des Palladiumsols⁷⁾ zu verwerten, welche

¹⁾ Paal u. Hartmann, loc. cit. Fußnote 6, diese Seite.

²⁾ Paal u. Amberger, Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 124, 132, 38 (1905) 1401, 2414.

³⁾ Ueber die Darstellung kolloidaler Metall- und Metalloxydlösungen (Pd, Pt, Jr, Os, Au, Ag, Cu, Ag₂O, HgO) mittels protalbuminsäurem Natrium oder dem schwächer wirkenden lysalbuminsäurem Natrium als Schutzkolloid siehe Paal, Ber. d. chem. Ges. 35 (1902) 2206, 2195, 2219, 2224, 2236, 39 (1906) 1550; mittels Gummiarabikum siehe Skita u. Paal, D.R.P. Nr. 280 724 vom 29. April 1909; siehe ferner Skita u. Meyer, Ber. d. chem. Ges. 45 (1912) 3579, Kelber u. Schwartz, Ebenda 45 (1912) 1946.

⁴⁾ Ueber die besonders intensive Wirkung der wäßrigen Pseudolösung des Palladiums siehe Paal, Ber. d. chem. Ges. 41 (1908) 818.

⁵⁾ Paal u. Gerum, Ber. d. chem. Ges. 41 (1908) 808.

⁶⁾ Das Palladium zeigt sich in dieser Beziehung wirksamer als Platin, vgl. Paal u. Hartmann, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 80 (1909) 387.

⁷⁾ Siehe außer den im *Allg. Teil*, S. 68 erwähnten Arbeiten: Paal u. Amberger, Reduktion von Nitrobenzol, Ber. d. chem. Ges. 38 (1905) 1398, 1406, 1409, 2414, 40 (1907) 2201; Dieselben, Reduktion von Ferrizyankalium zu Ferrozcyankalium, Ebenda 38 (1905) 1404. Wird statt in neutraler in saurer Lösung reduziert, so geht die Reduktion, wie Riedel, D.R.P. Nr. 284 528 vom 14. Dezember 1912, gefunden hat, bis zum Anilin. Der namliche Forscher gibt auch an, daß sich

diesen Kontaktkörper in den Stand setzt, solange Wasserstoff oder allgemein ein mit reduzierenden Eigenschaften ausgestatteter Stoff

Methylamin aus Blausäure nach der nämlichen Reduktionsmethode gewinnen läßt, jedoch mit weniger gutem Ergebnis wegen der vergiftenden Wirkung des Ausgangsmaterials auf die kolloidalen Metalle der Platingruppe. Zu demselben Resultat ist übrigens schon Debus, *Journ. Chem. Soc. London* 16 (1868) 249, gelangt, welcher die Platinreduktion der Blausäure zu Methylamin vor einem halben Jahrhundert durchgeführt hat. Paal u. Gerum, Reduktion von ungesättigten Säuren, wie Oelsäure, Zimtsäure, Fumar- und Maleinsäure, von Benzonitril, Benzaldehydaznhydrin und Benzaldehyd, *Ber. d. chem. Ges.* 40 (1907) 1392, 2209, 41 (1908) 2273, 2277, 42 (1909) 1553; Gerum, *Dissert.*, Erlangen 1908; Paal u. Roth, Reduktion der Fette und Öle, *Ber. d. chem. Ges.* 41 (1908) 805, 818, 2273, 2282, 42 (1909) 1541, 1553, 2289, 3980 (siehe ferner die schonen Arbeiten von Paal, die unter den negativen Metallkatalysen angeführt sind); Paal u. Hartmann, Reduktion von Doppelbindungen enthaltenden Substanzen, wie Äthylen, Azetylen und stufenweise Reduktion der Phenylpropionsäure, *Ebenda* 42 (1909) 2239, 3980; Paal u. Hohenegger, Reduktion von Karvon zu Tetrahydrokarvon, von Dibenzylidenpropanon $C_6H_5-CH=CH-CO-CH=CH-C_6H_5$ zum Benzylbenzylidenpropanon $C_6H_5-CH=CH-CO-CH_2-CH_2-C_6H_5$, und hierauf weiter zu Dibenzylpropanon $C_6H_5-CH_2-CO-CH_2-CH_2-C_6H_5$, *Ebenda* 43 (1910) 2684, 45 (1912) 2221; siehe ferner Wallach, *Ann. Chem.* 336 (1904) 37, 381 (1911) 5195, 384 (1911) 198; *Nachr. d. K. Ges. d. Wiss.*, Göttingen 1910, S. 517, 581, 5445, welcher nach der Paalschen Methode aus Mesityloxyd Methylisobutylketon, aus Phoron Dihydrophoron und Valeron, aus α -Terpineol 8-Menthanol, aus β -Terpineol p-Menthanol, aus Silveterpineol m-Menthanol bzw. Dihydrosilveterpineol, aus Pinolhydrat 2,8-Menthandiol, aus Hexahydro-p-Azetiltoluenol-p-Menthanol 8, aus Methylheptenon Methylheptanon, aus β -Thujaketon Dihydrothujaketon, aus Isothujon Thujamenthon, aus Kampholensäurenitril Dihydrokampholensäurenitril, aus Pinolen Dihydropinolen und aus verschiedenen Derivaten des Fenchons und Pulegons sowie aus dem Sabinen die zugehörigen Dihydroprodukte erhielt (ferner gelang Wallach die Reduktion des Eukarvons, des Zyklohexenons usw.). Von Skita und W. A. Meyer [siehe den Vortrag von Skita über Platin- und Palladiumkatalysen, gehalten an der 85. Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte zu Wien vom 21.—28. September 1913; *Chem.-Ztg.* 37 (1913) 1288] sind Benzol, Toluol, Pyridin, Chinolin, Chinaldin ganz oder teilweise reduziert worden, und Oldenburg u. Borsche, *Ber. d. chem. Ges.* 44 (1911) 1829, führten nach dem nämlichen Verfahren Morphin in Dihydromorphin über, während Kodein, Thebain und Strychnin in die entsprechenden hydrierten Produkte übergingen (vgl. O. Löb, *Mittel deutscher Naturforscher u. Ärzte*, Karlsruhe 1911; Zsigmondi, *Kolloidchemie*, 1912, S. 188, Skita, *Ueber katalytische Reduktionen organischer Verbindungen*, Stuttgart 1912, S. 19); auch lieferten Piperin und Piperinsäure bei der gleichen Behandlung die Tetrahydroderivate dieser Verbindungen. Borsche, *Ber. d. chem. Ges.* 44 (1911) 1829, 2594, stellte des weiteren eine Anzahl β -Phenylvalerylketone mit dem Radikal $C_6H_5(CH_2)_4-CO-$ aus den entsprechenden mehrfach ungesättigten Körpern dar. Auch reduzierte er gemeinsam mit Wollemann, *Ebenda* 44 (1911) 8185, das 1,10-Diphenyl-1,9-Dekadien zum 1,10-Diphenyldekan, das Phenylazetylen zum Styrolen und dann zum Äthylbenzol, das Tolan

und eine reduzierbare Substanz zugegen sind, diese beiden Agenzien miteinander zu vereinigen. Beispiele für dieses Verhalten bieten die

ebenfalls sukzessive zum Stilben und Dibenzyl, und das Diphenyldiazetylen zum α , β Diphenyl, α -, γ -Butadien, und dieses weiter zum α -, β -Diphenylbuten. Ebenfalls einer kolloidalen Palladiumlösung (oder auch, und zwar ohne Schutzkolloid, einer wasserklaren Palladiumchloridlösung, welche letzterer sich auch Filippoff, Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. 44 (1912) 469, zur Ueberführung des Vinyltrimethylens in Äthyltrimethylen bediente, in Gegenwart von viel Salzsäure), jedoch unter Zusatz von Gummiarabikum als Schutzkolloid, das auch Reduktionen in sauren Medien ermöglicht, haben sich Skita, v. Berger u. Schoßberger, Ber. d. chem. Ges. 42 (1909) 1627 (siehe auch Skita, loc. cit. diese Fußnote, S. 20 ff.) bedient, um α - β -ungesättigte Ketone in die gesättigten Ketone überzuführen. Sie erhielten Hydrochinon aus Chinon, Propionaldehyd aus Akrolein, Äthylamin aus Azetonitril, Phenyläthylazetat, der Hauptbestandteil des Rosenöls [Soden, Ber. d. chem. Ges. 33 (1900) 2068], aus Phenylazetaldehyd, d-Menthon aus d-Pulegon [doch geben Skita u. Ritter, Ebenda 43 (1910) 3398, außerdem eine teilweise Racemisierung des d-Menthons und Bildung von etwas (*r*)-Menthon an], Dihydroisophoron aus Isophoron, Amino-5-trimethyl-1,1,3-Hexahydrobenzol aus dem Oxim des Isophorons [Skita u. Ritter, loc. cit.; Skita, Meyer u. Berger, Ber. d. chem. Ges. 45 (1912) 8312], Valeron (Wasserstoffüberdruck $\frac{1}{2}$ Atmosphäre) oder bei höherem Wasserstoffüberdruck (1 Atmosphäre) Diisobutylkarbinol aus Phoron, bei 5 Atmosphären Wasserstoffdruck Methylisobutylkarbinol, bei geringerem Druck Methylisobutylketon aus Mesityloxyd [Skita u. Ritter, loc. cit.], Hexahydrobenzoesäure aus Benzoesäure [Skita u. Meyer, Ber. d. chem. Ges. 45 (1912) 3587], Hydrazobenzol und weiterhin Anilin aus Azobenzol [Skita, Ebenda 45 (1912) 8312], Dihydrozyklozital oder 1,1,8-Trimethylhexahydrobenzaldehyd-2 aus Zyklozital, Tetrahydroionon aus den zwei Dihydroiononen, die bei stufenweiser Reduktion bei geringerem Wasserstoffdruck aus α - und β -Ionon entstehen — eine Stufenreduktion, die auch Skita u. Frank, Ber. d. chem. Ges. 44 (1911) 2862; D.R.P. Nr. 230 724 (1911) beim Brazin und Strychnin in analoger Weise durch Variieren des Wasserstoffdrucks durchführen konnten. Ueber die elektrolytische Reduktion dieser Alkaloide siehe Tafel, Ber. d. chem. Ges. 34 (1901) 8291. Bei der von Wohl u. Mylo, Ebenda 45 (1912) 822, bewerkstelligten Hydrierung des Äzetylendialdehydazetats $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2-\text{O}=\text{C}-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ bleibt dagegen die Reaktion beim Maleindialdehydazetat $\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ also auf halbem Wege stehen. Auch Morphin, Kodein, Chinin, Cinchonin, Chinidin und Cinchonidin sind von Skita u. Frank, loc. cit.; Skita u. Nord, Ber. d. chem. Ges. 45 (1912) 8312 (siehe auch das auf derselben Reduktionsmethode basierende D.R.P. Kl. 12 p, Nr. 234 137 vom 27. März 1910 der Vereinigten Chminfabriken Zinner u. Co., Frankfurt a. M.) in Dihydroderivate und Piperin in Tetrahydroppiperin umgewandelt worden, während das dem Morphin zugrunde liegende Phenanthren durch J. Schmidt u. E. Fischer, Ber. d. chem. Ges. 41 (1908) 4225, mittels Platinschwartz, durch Breteau, Compt. rend. 151 (1910) 1968; Bull. Soc. Chim. de France [4] 9 (1911) 729, 764; Méthode d'hydrogénisation, Paris 1911, S. 20, 24, 26, mittels Palladiummohr und Palladiumchlorür, und später elektrolytisch an einer Palladiumkathode, und durch Wieland, Ber. d. chem. Ges. 45 (1912) 448, mittels Palladiumwasserstoff reduziert worden ist.

von Bredig und Sommer¹⁾ aufgefundene Fähigkeit des Platins in Analogie zu der Wirkung des Schardingerschen Milchenzyms, den

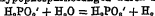
Des weiteren sei erwähnt, daß A. Baeyer u. Picard, Ann. Chem 384 (1911) 822, mit Gummiarabikum versetztes kolloidales Palladium benutzt haben, um das Δ -8,4-Methylheptandion-2,6 zu 4-Methylheptandion-2,6 zu reduzieren, daß Ipatiew, Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. 44 (1912) 1002, 45 (1918) 1710, Methyl-Aethyl-Acrolein in Methylpentanol, Mesityloxyd in Methylisobutylketon, Lävulose in Mannit, Glukose in Sorbit und Äzetylazeton in das zugehörige Glykol übergeführt hat, und daß Zelinsky, Ber. d. chem. Ges. 31 (1898) 3203, 44 (1911) 2905, 2782, mit Hilfe des Zinkpalladiumpaares und später des Palladiumschwarzes Halogenide zyklischer Alkohole in die Wasserstoffverbindungen, Terephthalsäureester in Tetra- und Hexahydroterephthalsäureester und das linksdrehende Pinen in zwei isomere Hydripinene umgewandelt hat. Doch hat Zelinsky auf Komplikationen hingewiesen, die einerseits dadurch verursacht werden, daß mit der Reduktion eine Oxydationskatalyse verknüpft ist [siehe auch Zelinsky u. Glinka, Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. 43 (1911) 1084; Ber. d. chem. Ges. 44 (1911) 2805; Zelinsky, Ebenda 44 (1911) 3121; Zelinsky u. Gorski, Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. 43 (1911) 1182], und daß andererseits eine isomerisierende Wirkung des Palladiums sich geltend machen kann. So entsteht bei dem letztgenannten Beispiel nur bei geringem Drucke das hydrierte Produkt, während bei höheren Drucken Isopinen gebildet wird. Eine Folge der oxydativen Wirkungen des Palladiums sind dann die von Zelinsky, Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. 43 (1911) 1220, 1222; Ber. d. chem. Ges. 45 (1912) 3677, erwähnten Dehydrogenisationen durch Katalyse, wie er sie beim Tetra- und Hexahydrobenzol, bei der Hexahydrobenzoesäure und beim Tetrahydroterephthalsäuremethylat beobachtet hat; doch wird im letzteren Fall nur ein Teil zum Terephthalat oxydiert, während 2 Teile auf Kosten dieses Oxydationsvorgangs zum Hexahydroterephthalat reduziert werden. Zylopentan, Methylzylopentan und Zyloheptan erleiden überhaupt keine Dehydrogenisation [Zelinsky, Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. 43 (1911) 1220; Ber. d. chem. Ges. 45 (1912) 3678, Zelinsky u. Herzenstein, Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. 44 (1912) 275]. Hydrierung und Dehydrierung sind beides die Folge von einer und derselben Eigenschaft des Palladiums (oder Platins, Nickels, Kupfers und anderer Metalle und Metallverbindungen, welche diese Doppelwirkung zeigen). Es ist diese Eigenschaft das enorme Wasserstoffanziehungsvermögen, gleichviel, ob dasselbe, wie Sabatier, La Catalyse en chimie organique, Paris und Lüttich 1918, S. 148, voraussetzt, auf der Bildung einer eigentlichen chemischen Verbindung, eines Metallhydrides, beruht, oder — gerade im Falle des Palladiums — auf dem hohen Lösungsvermögen des Metalls gegenüber dem Wasserstoff (vgl. zu der Frage, ob Lösung oder Verbindung? den *Allg. Teil*, S. 66, 67). Ist kein freier Wasserstoff vorhanden, mit dem sich das Metall beladen kann, so werden anwesende, Wasserstoff in nicht allzu fester Bindung enthaltende Körper unter Wasserstoffabspaltung zerlegt, und unabhängig von der Herkunft des Wasserstoffs vermag dann das mit dem letzteren beladene Metall die Reduktionen auszuführen. So erklären sich außer den letzteren Erscheinungen die von Ville, Bull. Soc. Chim. [4] 9 (1911) 480, beobachtete Reduktion des Gallenfarbstoffs zu Urobilinogen in Gegenwart von Natriumphosphit, und die analoge, von Breteau, Ebenda [4] 9 (1911) 515; Compt. rend. 151 (1911) 1868, studierte Ueberführung

Formaldehyd zur Reduktion des Methylenblaus zu veranlassen, die ebenfalls von Bredig mit Denham¹⁴⁾ studierte analoge Stimulierung

von Phenanthren in Tetrahydrophenanthren, und von Nitrokörpern in die betreffenden Amine durch Natriumhyposulfit in Gegenwart von Palladium. Es bilden diese Reaktionen das Gegenstück zu den Sauerstoffübertragungen der Metalle der Platingruppe, die ebenfalls, unbekümmert um die Herkunft des Sauerstoffs, der in der ersten Phase vom Metall an sich gerissen wird, erfolgen. Ist kein freier Sauerstoff vorhanden, dagegen eine über disponiblen Sauerstoff verfügbare Verbindung, z. B. ein Farbstoff, wie Methylenblau, so wird ihr derselbe entzogen und einer gleichzeitig anwesenden oxydablen Substanz mitgeteilt. Mit der Reduktion des Farbstoffs ist dann also die Oxydation des oxydablen Körpers gekoppelt. Den ersten derartigen Fall haben Bredig u. Sommer, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 70 (1909) 84, aufgefunden, indem sie zeigten, daß bei der Scharдингerschen Reduktaseprobe der Milch das Platin die Rolle des Enzyms zu übernehmen und die Oxydation des Formaldehyds durch Methylenblau zu vermitteln vermag (vgl. *Allg. Teil*, S. 835), und jüngst hat sich Wieland, *Ber. d. chem. Ges.* 45 (1912), 484, 679, 2606, 46 (1918) 8927, 3839, 47 (1914) 2085; vgl. hierzu ferner Bach, *Ebenda* 46 (1918) 8864, ebenfalls eingehend mit dieser Wirkung der kolloidalen Metalle der Platingruppe in ihrer Beziehung zu der Scharдингerschen Reaktion befaßt und auf Grund der Analogie der Enzym- und der Platinwirkung, — die Bredig zuerst aufgedeckt und in einer Reihe glänzender Untersuchungen über anorganische Fermente systematisch verfolgt hat [*Zeitschr. f. physik. Chem.* 31 (1898) 258, 37 (1901) 823, 448, 66 (1909) 162, 70 (1909) 84; *Ber. d. chem. Ges.* 37 (1904) 798, *Biochem. Zeitschr.* 8 (1907) 288; *Gedenboek van Bemmelen*, 1910, S. 342; vgl. *Allg. Teil*, S. 86, 131, 135, 150, 158, 828—825, 829, 832, 835, 836, 872, 898, 522—524, siehe ferner Bredig u. Denham, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 72 (1910) 641; Bredig u. Blackadder, *Ebenda* 81 (1912) 885; Bredig, *Chem.-Ztg.* 35 (1911) 1095; Blackadder, *Inaug.-Dissert.*, Zürich 1911 (Techn. Hochschule); vgl. auch die auf eine noch nicht publizierte Arbeit von Bredig und Toda über die Nachahmung der Indophenolreaktion des Organismus bezügliche, in der Prioritätsreklamation Bredigs in den *Ber. d. chem. Ges.* 47 (1914) 548, Anmerk. 2 sich findende Notiz und die ebenfalls einen fermentativen Vorgang, die erste Phase der Photosynthese, die Reduktion der Kohlensäure in den Pflanzen bis zu einem gewissen Grade kopierende Ueberführung der Kohlensäure in Ameisensäure, Bredig u. Carter, *Ber. d. chem. Ges.* 47 (1914) 541, in Gegenwart von Palladiummohr], — das die Reduktion des Methylenblaus bedingende Scharдингersche Enzym zugleich als Oxydationsenzym betrachtet, eine Auffassung, zu der auch die Verfasserin auf Grund ihrer im folgenden Bande (Fermente) dargelegten Theorie der Oxydationsfermente geführt worden ist und für welche eine unter ihrer Leitung im Frühjahr 1912 begonnene und zu Anfang des Wintersemesters 1918 der philosophischen Fakultät der Universität Bern eingereichte Dissertation von Begemann in *Pflügers Archiv* (1914) experimentelle Stützen erbringen konnte [siehe Wokei, *Zeitschr. f. allg. Physiol.* 16 (1914) 840; *Ber. d. chem. Ges.* 47 (1914) 1024, Begemann, *Zeitschr. f. allg. Physiol.* 16 (1914) 850]. Endlich sei auch hier an die eigenartige, die Grundlage von Hoppe-Seylers Autoxydations-Sauerstoffaktivierungstheorie (siehe *Allg. Teil*, S. 74, 287) bildende Tatsache erinnert, daß auch wasserstoffbeladene Metalle der Platingruppe oxydative

der Reduktion von Titanisalzen mittels Wasserstoff durch Platin, und die zahlreichen ähnlichen Fälle, welche Wieland^{1b)} beschrieben hat. Die von den beiden Autoren gewählte reduzierbare Substanz ist die

Wirkungen zu entfalten vermögen, welche Tatsache von K. Engel, Compt. rend. 110 (1890) 786, 129 (1899) 518, für die unterphosphorige Säure bei Sauerstoffabschluß bestätigt werden konnte [siehe hierüber ferner die Arbeiten von Sieverts u. Sieverts u. Loeßner, Zeitschr. f. anorg. Chem. 64 (1909) 59, 76 (1912) 1]. Diese Forscher nahmen die folgende Reaktion bei der katalytischen Oxydation von wäßrigen Hypophosphitlösungen durch Palladium oder Platin an:



[vgl. über das nämliche Thema auch Bougault, Compt. rend. 148 (1909) 415]. Hier dürfte es sich wohl um eine Simultanreaktion handeln, bei der die chemische oder physikalische Reaktion des wirksamen Palladiums sowohl mit dem freien wie mit dem in der unterphosphorigen Säure gebundenen Wasserstoff stattfindet, und die letztere Reaktion würde hinreichend ausgeprägt sein, um die bestandige Oxydation der unterphosphorigen Säure zur phosphorigen Säure zu bewirken. Ueber katalytische Deshydrierungen (Oxydationen) durch Platinmetalle siehe ferner: Dulong u. Thénard, Ann. Chim. Phys. [2] 23 (1823) 1823 (NH_3 -Zerlegung); Reiset u. Millon, Ebenda [3] 8 (1843) 280 ($\text{H}-\text{COOH} = \text{H}_2 + \text{CO}_2$, Ameisensäurezerlegung); Illosvay de Illosva, Sitzungsber. d. ungar. naturw. Ges. vom 12. Oktober 1889; Bull. Soc. Chim. Paris [3] 2 (1889) 734 (HNO_3 -Oxydation); Sabatier u. Senderens, Ann. Chim. Phys. [8] 4 (1905) 473 (CO -Abspaltung aus Aldehyden); Heimrod u. Levene, Biochem. Zeitschr. 29 (1910) 31 (Azetaldehydoxydation); Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. 152 (1911) 1212, Aschan, Ofversigt af Finska Vetenskaps Ser. Förhandlingar af d. A 53, Nr. 12, 1, zitiert nach Chem. Zentrabl. 16 (1912) 1415; Gutbier, Zeitschr. f. physik. Chem. 84 (1913) 203; Schützenberger, Traité de Chim. 1, 724. Auch mit kolloidalem Platin sind Reduktionen ausgeführt worden, so außer von Zelinsky (loc. cit.) von Fokin, Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. 38 (1906) 419, 855, 39 (1907) 607, 40 (1908) 276, 42 (1910) 1074, der die verschiedensten ungesättigten Säuren (Zimt-, Akonit-, Sorbin-, Kroton-, Angelika-, Eruka-, Undezylenöl-, Leinol-, Holzöl-, Fumar- und Citrakonsäure): Amyloleat, Äthyloleat, geradeso wie Rizinusöl, Dorschlebertran, Nitrobenzol, Tetrachlorkohlenstoff, Amylen, Erukaalkohol und den der Oelsäure entsprechenden Alkohol in die zugehörigen gesättigten Alkohole überführte und als Wasserstoffüberträger im engeren Sinn intermediär gebildete komplexe Verbindungen zwischen dem Platin bzw. Palladium usw. und dem zu reduzierenden Stoff betrachtet, von Paal u. Roth, Ber. d. chem. Ges. 41 (1908) 2281, von Willstätter u. E. Mayer, Ebenda 41 (1908) 1475, 2199 (Überführung des Cholesterins in Dicholesterin) und von Deussen, Ann. Chem. 388 (1912) 186, der Caryophyllen auf diesem Wege in das Dihydroderivat überführte. Ueber Reduktionen mit Platinschwarz und anderen Platinpräparaten siehe im folgenden Fußnote 9, S. 344–346.

¹⁾ Bredig u. Sommer, Zeitschr. f. physik. Chem. 70 (1909) 84; Ber. d. chem. Ges. 47 (1914) 546.

^{1a)} Denham, Zeitschr. f. physik. Chem. 72 (1910) 641.

^{1b)} Wieland, Ber. d. chem. Ges. 45 (1912) 484, 679, 2606, 46 (1913) 3327.

Pikrinsäure, welche durch die vermittelnde Wirkung des Palladiumhydrosols von Wasserstoff zu dem 2-, 4-, 6-Triamidophenol reduziert wird (siehe auch das Kapitel: Katalyse durch OH' -Ionen, S. 61). Die Pikrinsäure wird in Form ihres Natriumsalzes (2—3 g)¹⁾ in der Palladiumflüssigkeit gelöst, und dieses Gemisch repräsentiert das Wasserstoffabsorptionsmittel, dessen sich Paal und Hartmann bedienen. Als Absorptionsgefäß verwenden sie eine einfache Gaspipette. Um an Palladium zu sparen, geben sie dem eigentlichen Absorptionsgefäß statt der kugelförmigen Gestalt die Form eines umgekehrten Kegels. Die Pipette wird in der gewohnten Weise an einem Holzgestell befestigt. Als Sperrflüssigkeit in den zum Messen der Gase angewandten Gasbüretten kommt Quecksilber in Anwendung. In der Kugel b der Pipette befindet sich eine 2—3 mm dicke Schicht von flüssigem Paraffin, um die Diffusion von Gasen in den Wasserstoffabsorptionspipetten während der Absorption soviel als möglich zu verhindern (Fig. 6). Die eine der Absorptionspipetten, deren sich Paal und Hartmann bedienen, wurde mit einer Lösung gefüllt, welche in 180 ccm Gesamtflüssigkeit 2,74 g Natriumpikrat und 2,44 g des 61,33%igen Platinsols von Kalle u. Co.²⁾ enthält. Wie bei anderen flüssigen Absorptionsmitteln muß auch die Natriumpikrat-Palladiumlösung vor der Analyse mit dem bei der Absorption zurückbleibenden Gase geschüttelt werden. Ist der Wasserstoff in einem Wasserstoff-Sauerstoffgemisch oder Wasserstoff-Luftgemisch zu bestimmen, so muß der Sauerstoff vorerst durch Pyrogallol entfernt werden, da in Gegenwart von Sauerstoff der Wasserstoff mit diesem statt mit dem Natriumpikrat in Reaktion tritt. Aus Stickstoff-Wasserstoffgemischen wird der Wasserstoff, je nachdem man mehr oder weniger geschüttelt hat, in 15—20 Minuten absorbiert. Bei kohlenoxydhaltigen Gemischen geht die Absorption des Wasserstoffs durch die Palladium-Natriumpikratflüssigkeit langsamer vonstatten als in Gegenwart indifferenten Gase, da das Kohlenoxyd als Palladiumgift fungiert. Paal und Hartmann führen daher erst nach der Absorption des Kohlenoxyds mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung den aus Wasserstoff und eventuell Stickstoff bestehenden Gasrest in die Wasserstoffabsorptionspipette über. Handelt es sich um ein Wasserstoff-Kohlenoxyd-Luftgemisch,

Fig. 6.



¹⁾ 1 g Pikrinsäure verbraucht 874 ccm Wasserstoff zur vollständigen Reduktion.

²⁾ Kalle u. Co., Chemische Fabrik in Biebrich a. Rhein.

so muß wie vorhin der Sauerstoff vorerst durch Pyrogallol eliminiert werden. Ebenso läßt man in Gegenwart von ungesättigten, gasförmigen Kohlenwasserstoffen diese erst durch rauchende Schwefelsäure oder Bromwasser absorbieren¹⁾, welch letzteres zugleich imstande ist, die das Palladium vergiftenden arsen-, phosphor- und schwefelhaltigen Stoffe zu zerstören.

Hempel²⁾ verwendet Palladiumsol von Kalle in der Weise, daß er 0,282 g des Sols 24 Stunden mit 5 ccm destilliertem Wasser sich selbst überläßt und danach die Flüssigkeit mit 10 ccm der kalt gesättigten Lösung von pikrinsaurem Natrium versetzt. Diese 15 ccm absorbieren rasch 432 ccm reinsten Wasserstoff³⁾. Aus Mischungen von Wasserstoff und gesättigten Kohlenwasserstoffen wird Wasserstoff glatt absorbiert. Bei Methan und Aethan ist wegen der relativ großen Wasserlöslichkeit ein längeres Schütteln der Absorptionsflüssigkeit mit dem betreffenden Gas erforderlich. Handelt es sich um die Bestimmung des Wasserstoffgehaltes im Leuchtgas, so werden zunächst die Kohlensäure mit Kalilauge, dann die ungesättigten Kohlenwasserstoffe mit Bromwasser, der Sauerstoff mit alkalischem Pyrogallol und das Kohlenoxyd mit ammoniakalischer Kupferchlörürlösung absorbiert. Bei sämtlichen der untersuchten Gasgemische war die Uebereinstimmung zwischen dem theoretischen und dem gefundenen Wert eine sehr gute. Dies bestätigt auch Brunck⁴⁾, der beim Vergleich dieses Verfahrens mit seiner Methode der fraktionierten Verbrennung sehr gute Uebereinstimmung erhielt. Ja er findet sogar, daß die elegante absorptiometrische Methode noch genauere Werte liefert als seine eigene.

Das kolloidale Palladium vermag wohl auch noch in anderer Hinsicht dem Analytiker gute Dienste zu leisten. Unter den zahlreichen Stoffen, welche Paal und seine Mitarbeiter (loc. cit.) sowie Skita⁵⁾ und zum Teil auch Fokin (loc. cit.) der Palladiumreduktion unterworfen haben, befinden sich die wichtigsten pflanzlichen und tierischen Öle und Fette, wie Rizinus-, Oliven-, Sesam-, Kroton-,

¹⁾ Denn Substanzen mit mehrfachen Bindungen werden durch Palladium und Wasserstoff, wie schon erwähnt, hydrogenisiert.

²⁾ Hempel, Gasanalytische Methoden, 1913, S. 178.

³⁾ Siehe über das Wasserstoffabsorptionsvermögen des Natriumpikrat-Palladiumsolgemisches auch Petschek, Studien über Gase, Dissert. der technischen Hochschule Dresden.

⁴⁾ Brunck, Chem.-Ztg. 34 (1910) 1818.

⁵⁾ Skita, Mitt. d. Vereins deutscher Naturforscher u. Aerzte, Karlsruhe 1911.

Lein-, Kotton-, Erdnuß- und Rübol, Butter, Oleomargarine, Schweinefett, Hammeltalg und Lebertran. Die einen werden leichter, die anderen schwerer hydriert unter Bildung fester, weißer Massen, die in allen Fällen eine weit niedrigere Jodzahl besitzen als das Ausgangsmaterial. So geht schon nach einmaliger Behandlung mit der Palladiumlösung und Wasserstoff das Butterfett von der Jodzahl 37 in ein hydriertes Fett von der Jodzahl 0 über. Die Leichtigkeit dieser Umwandlung, gemessen an der Geschwindigkeit des Rückgangs der Jodzahl oder einfacher an der Zunahme der Wasserstoffzahl (des von der Substanz aufgenommenen Wasserstoffs) könnte bei Einhaltung bestimmter Versuchsbedingungen zur Unterscheidung der Oele und Fette und zur Prüfung auf deren Reinheit benutzt werden.

Erwähnt sei endlich, daß Hempel, wie neuerdings Paal und Hartmann¹⁾, die Palladiumabsorption des Wasserstoffs auch vorgeschlagen hat, um das aus Natriumazetat hergestellte Methan und andere Gase von beigemengtem Wasserstoff zu befreien²⁾; eine Methode, die Tschirikoff³⁾ angewandt hat, um bei wasserstoffentwickelnden Reaktionen, die in zugeschmolzenen Röhren vor sich gehen, dieses Gas zu eliminieren und unter Umständen quantitativ zu bestimmen⁴⁾.

Wie das Palladium, so vermag auch das Platin als Wasserstoffüberträger zu fungieren. Analytisch ist diese Eigentümlichkeit jedoch nur relativ wenig verwertet worden. Immerhin haben Drehschmidt⁵⁾, Harbeck und Lunge⁶⁾ mit Hilfe der katalytischen Hydrogenisierung mittels Platinmohr bei 100° Äthylen durch Ueberführung in das durch rauchende Schwefelsäure nicht mehr absorbierbare Äthan quantitativ im Benzol und in benzolhaltigen Gasgemischen bestimmt. Die Kontraktion entspricht der Gleichung:



Kohlenoxyd darf nicht zugegen sein, da dieses als Platingift die Re-

¹⁾ Paal u. Hartmann, Ber. d. chem. Ges. 43 (1910) 243.

²⁾ Siehe Hempel, loc. cit. S. 178 u. 174.

³⁾ Tschirikoff, Bull. Soc. Chim. Paris [Nouv. Ser.] 38 (1882) 171.

⁴⁾ Ferner schlägt Tschirikoff vor, den zu gasanalytischen Zwecken notwendigen Wasserstoff durch Erhitzen von mit Wasserstoff gesättigtem Palladium zu gewinnen, da dieses ganz reinen Wasserstoff abzugeben vermag.

⁵⁾ Drehschmidt, in Muspratt, 4. Aufl., 3, 1146.

⁶⁾ Harbeck u. Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. 11 (1898) 26; Lunge u. Akunoff, Ebenda 18 (1900) 191. Ueber die Bestimmung des Benzols in Gas siehe die auf der Nitrierung des Benzols basierende Methode von Lunge u. Harbeck, Zeitschr. f. anorg. Chem. 16 (1898) 26, 50.

aktion verbindet¹⁾, und dieser Umstand bedeutet bei dem seltenen Fehlen des Kohlenoxyds in Gasgemischen eine enorme Beschränkung der praktischen Anwendbarkeit dieser, wie Cl. Winkler²⁾ sagt, „sonst so eleganten Bestimmungsmethode.“

Ferner hat Vavon³⁾ Terpentinöl dadurch auf seine Reinheit geprüft, daß er die zwischen 155 und 158° übergegangene Fraktion desselben während einer Stunde mit Wasserstoff in Gegenwart von Platinschwarz (5 g) behandelt, wobei im Falle der Reinheit ein einheitlicher Kohlenwasserstoff vom Kp. 166° resultiert, der mit dem von Sabatier und Senderens⁴⁾ aus Pinen durch ihre Nickelreduktionsmethode gewonnenen Dihydropinen identisch ist. Von großer Bedeutung ist des weiteren die Anwendung der Wasserstoffübertragung zur Bestimmung des ungesättigten Charakters organischer Verbindungen. Die Methode, welche von Fokin⁵⁾ ausgearbeitet worden ist, verfolgt den nämlichen Zweck wie die Jodzahlbestimmung⁶⁾ nach v. Hübl und Wijs; und es hat denn auch Fokin in Analogie zu der Jodzahl den Begriff der Wasserstoffzahl eingeführt, die er als die Anzahl Kubikzentimeter Wasserstoff⁷⁾ definiert, die mit 1 g der Substanz zu reagieren vermögen. Die Reduktion wird mit 0,02–0,1 g Platin in einem von Fokin hierzu konstruierten Apparat⁸⁾ ausgeführt. Trotz dieser bisher noch spärlichen analytischen Verwendung dürfte es sich hier nicht minder als bei den analogen Palladiumreduktionen um eine Methode handeln, die auch in analytischer Richtung hervorragend entwicklungsfähig ist, sei es nun, daß ein unbekanntes in ein bekanntes Produkt durch das Reduktionsverfahren übergeführt werde⁹⁾, oder daß

¹⁾ Die genannten Forscher halten es für wahrscheinlich, daß sich das Kohlenoxyd mit der Kontaksubstanz verbindet.

²⁾ Cl. Winkler, *Lehrb. d. techn. Gasanalyse*, 3. Aufl., Leipzig 1901, S. 71.

³⁾ Vavon, *Bull. Soc. Chim. de France* [4] 9 (1911) 256; *Compt. rend.* 149 (1909) 997 und *Chem. Zentralbl.* 1910 II, 88.

⁴⁾ Sabatier u. Senderens, *Compt. rend.* 152 (1911) 1388.

⁵⁾ Fokin, *Journ. d. russ. physik.-chem. Ges.* 40 (1908) 700; *Zeitschr. f. anal. Chem.* 48 (1909) 387.

⁶⁾ Siehe im folgenden den Abschnitt Quecksilberkatalysen.

⁷⁾ Bei dem Normaldruck von 760 ccm und der Normaltemperatur von 0° C.

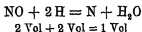
⁸⁾ Siehe die Abbildung in der Abhandlung von Fokin, *Zeitschr. f. anal. Chem.* 48 (1909) 387.

⁹⁾ Reduktionen mittels Platin und Wasserstoff wurden von zahlreichen Forschern ausgeführt. Kuhlmann, *Compt. rend.* 17 (1838) 1107 und loc. cit. im *Allg. Teil*, S. 26, 27, 68, 122, 478 u. 556, hat unter anderem Stickoxyde zu Ammoniak hydrogenisiert; v. Wilde, *Ber. d. chem. Ges.* 7 (1874) 352, reduzierte Acetylen zu Äthylen und Äthan, Sabatier u. Senderens, *Compt. rend.* 131 (1900) 40, 134

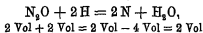
Einheitlichkeit oder Nichteinheitlichkeit von Substanzen aus der Beschaffenheit ihrer Reduktionsprodukte erkannt werden können.

(1902) 514, 689, 135 (1902) 226; Ann. Chim. phys. [8] 4 (1905) 868, 416, hydrierten Nitromethan zu Methylamin und Nitrobenzol zu Anilin. Die Ueberführung von Aldehyden und Ketonen in die entsprechenden Alkohole gelingt dagegen wegen der spaltenden Wirkung des Platins gegenüber Aldehyden nur schwer. Ebenso versagt das letztere zur Reduktion von Kohlenoxyd und Kohlensäure. Dagegen ist das Platin nach Zelinsky, Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. 44 (1912) 274, 275, zur Reduktion von Benzol, Toluol, Aethylbenzol, den Xylenen, Spirocyklian und Aethylmethylphenyl nicht schlechter geeignet als Nickel. Fournier, Bull. Soc. Chim. Paris [4] 7 (1910) 28, reduzierte Safrol und Isosafrol zu Dihydrosafrol, Eugenol und Isoeugenol zu Propylguajakol, Krotonaldehyd zu Butylalkohol und Aldehyd, Azeton zu Isopropylalkohol, Menthylloxyd zu Azeton und Isopropylalkohol, Methyläthylketon zu Methyläthylcarbinol, Zyklopentan und Zyklohexanon zu den entsprechenden Alkoholen. Willstätter u. E. Mayer, Ber. d. chem. Ges. 41 (1908) 1475, 2199, reduzierten Cholesterin zu Dihydrocholesterin, Phytan, Phytol zu Dihydrophytol, Geraniol zu dem zugehörigen gesättigten Alkohol, Benzoesäure direkt zu Hexahydrobenzoesäure, Toluol, Chlortoluol, Xylol und Durolo, Phenol und Naphtalin zu den entsprechenden Hexahydroderivaten, Anilin zu 90% in Dicyklohexylamin, zu 10% in Zyklohexylamin. Willstätter u. Hatt, Ber. d. chem. Ges. 45 (1912) 1471, bewerkstelligten die Reduktion von Pyrrol zu Pyrrolidin. Siehe ferner Heß, Ebenda 46 (1913) 8118, 4104, der bei seiner Synthese des racemischen Hygrins das 1- α -Pyrrolidylpropan-2-ol und das 1- α -Pyrrolidylpropan aus den entsprechenden Pyrrolderivaten durch Platinmohr- oder Palladiummohrreduktion gewann, und zwar erzielte Heß besonders wirksame Präparate durch Nachwaschen mit Eisessig, der bei der Hydrierung als Lösungsmittel diente. Willstätter u. Wasser, Ber. d. chem. Ges. 43 (1910) 1176, 44 (1911) 3423, 3435, 3444, führten Dimethylgranatanin in Dimethylzykloktan (analoge Reduktion des Tropins), Zykloktanon in Zykloktanon, Zykloktatrien und Zykloktatetraen in Zykloktan über. Wie diese Arbeiten für die Frage der Konstitution des Benzolkerns von besonderer Bedeutung sind, da sie ein gewichtiges Wort zugunsten der zeitlichen Benzol- und Naphtalinformel sprechen, so hat sich auch im Gebiet der hydroaromatischen Verbindungen die Platinreduktion vorzüglich zur Aufklärung von Konstitutionsfragen bewährt. So wurde die Richtigkeit der vermuteten Formeln für Sabinen und die isomeren Thuyene sichergestellt durch den von Tschugajew u. Fomin, Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 1481, Compt. rend. 151 (1910) 1058, erbrachten Nachweis, daß alle drei Verbindungen durch Hydrierung mittels Platinschwarz dasselbe Thujan liefern. Auch sei an dieser Stelle das von Lespieau u. Vavon, Compt. rend. 148 (1909) 1381, ausgeführten katalytischen Reduktion der Oktadundensäure $\text{HOOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH}$ und Vavons Reduktionen in der Terpengruppe, der Hydrierung des Pinens und Kamphens zu den entsprechenden Dihydroverbindungen, des Limonens zu Di- und Tetrahydrolimonen [Bull. Soc. Chim. Paris [4] 9 (1911) 256; Compt. rend. 149 (1909) 997, 152 (1911) 1675], der Ueberführung des Karvons in seine 2, 4 und 6 Wasserstoffatome enthaltenden Reduktionsprodukte: Karvotanazon, Tetrahydrokarvon und Karvonmenthol [Compt. rend. 153 (1911) 68], der Reduktion des Azetophenons zu Äthylzyklohexan, des Menthons zu Menthol, des Pulegons zu Pulegon-

Die Bestimmung des Stickoxyds und Stickoxyduls durch Verbrennen mit Wasserstoff in Gegenwart von Platin. v. Knorre und Arndt¹⁾ haben die beim langsamen Durchleiten²⁾ des Stickoxyds durch eine hellrotglühende Platinkapillare vor sich gehende Umsetzung:



zur Bestimmung dieses Gases benutzt. Da nach dieser Gleichung die Summe der Volumina auf der linken Seite 4, die Summe der Volumina auf der rechten Seite nur 1 Vol beträgt, so würde die Kontraktion bei der Verbrennung $4 - 1 = 3$ Vol betragen. Mit $\frac{2}{3}$ multipliziert, würde sich daraus das Stickoxydgasvolumen ergeben. In gleicher Weise kann auch das Stickoxydul bestimmt werden:



Kontraktion = $4 - 2 = 2$ Vol. Die beobachtete Kontraktion wäre also gleich dem Stickoxydulvolumen³⁾.

menthol [Ebenda 155 (1912) 286] gedacht. Die nahezu quantitative Reduktion aromatischer Aldehyde (Benzaldehyd, Anisaldehyd, Vanillin und seiner Derivate mit methylierter, äthylierter, acetylierter und benzoylierter Hydroxylgruppe, des methylierten Salizyaldehyds, des Zimtaldehyds) zu den korrespondierenden Alkoholen ist ebenfalls von Vavon, Compt. rend. 154 (1912) 859, durchgeführt worden. Von sonstigen mittels Platinschwarz oder anderen Platinpräparaten bewerkstelligten katalytischen Hydrierungen ist die Reduktion des Phenylazetaldehyds und des Hydratropaaldehydazetats zu den Azetaten des Phenyläthyl- und des Hydratropaalkohols durch Wohl u. Berthold, Ber. d. chem. Ges. 43 (1910) 2175, sowie die Ueberführung von Stickstoff-Sauerstoffverbindungen, wie auch von Stickstoff selbst, in Ammoniak mittels Platin und Wasserstoff (bzw. Wasserstoff und kohlenoxydhaltigen Gasen oder Kohlenwasserstoffen) [siehe D.R.P. Kl. k, Nr. 288187 vom 4. März 1910 der Elektrochemischen Werke, G. m. b. H., Berlin; vgl. auch McDermott, Journ. Amer. Chem. Soc. 33 (1911) 515], oder nach den grundlegenden Arbeiten Habers mittels Osmium oder Uran sehr bemerkenswert. (Noch wirksamer als metallisches Uran oder seine Legierungen oder das Nitrid ist nach Haber, D.R.P. Kl. 12k, Nr. 229126 vom 15. Juni 1909, das im Kontaktofen beim Ueberleiten des Stickstoff-Wasserstoffgemisches aus Urankarbid gewonnene feine Urannitrid enthaltende Pulver.) Ueber die Bildung von Methan aus den Elementen unter dem Einfluß von Platin, wie auch von Palladium siehe Pring u. Fairlie, Journ. Chem. Soc. London 97 (1910) 489, 99 (1911) 1796.

¹⁾ v. Knorre u. Arndt, Ber. d. chem. Ges. 32 (1899) 2186, 33 (1900) 82.

²⁾ Beim raschen Durchleiten können durch Ammoniakbildung Fehler bedingt werden.

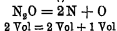
³⁾ Siehe hierüber Winkler, Technische Gasanalyse, Leipzig 1901, S. 190, 191.

4. Katalytische Spaltungen durch die Metalle der Platingruppe.

Wie die im vorigen genannten Sauerstoff- und Wasserstoffübertragungen, so sind auch die hierher gehörigen Wirkungen Folgeerscheinungen des enormen Gasbindungsvermögens, welches diese Metalle gegenüber Sauerstoff und Wasserstoff zu äußern vermögen. Gleichviel ob diese Bindung chemischer oder physikalischer Natur sei, sie vermag vollkommen der Tatsache gerecht zu werden, daß nicht der freie Sauerstoff allein, sondern auch der in mehr oder weniger lockerer Bindung enthaltene den erwähnten Attraktionsursachen Folge leistet, daß somit die betreffende sauerstoff- oder wasserstoffhaltige Verbindung eine entsprechende Spaltung erleidet. Als analytisch in Betracht kommende Beispiele dieser Art seien die folgenden genannt:

a) Die Spaltung des Stickstoffoxyduls.

Diese Reaktion ist von Winkler¹⁾ zur Bestimmung des fraglichen Gases empfohlen worden. Die Spaltung vollzieht sich beim Durchleiten des Gases durch eine Kapillare, in der ein Palladiumdraht durch den elektrischen Strom zum Glühen erhitzt wird. Hierbei nimmt, entsprechend der Gleichung:



das Volumen um die Hälfte zu. Da jedoch die Volumenänderung bei der vorhin erwähnten Methode von Bunsen durch Verbrennung von Wasserstoff, eventuell auch Knallgas gleich groß ist wie das Volumen des Stickstoffoxyduls, so ist die letztere Methode der ersteren überlegen.

b) Die Bestimmung von Ozon neben Chlor und Untersalpetersäure.

Tommasi²⁾ hat folgende Arbeitsweise vorgeschlagen: Das zu untersuchende Gasgemisch wird in einem ersten Versuch direkt durch eine normale Lösung von Ferrozyankalium geleitet. Bei einem zweiten Versuch führt man das Gas erst durch eine mit Platinschwarz³⁾ oder

¹⁾ Winkler, Anleit. z. chem. Untersuch. d. Industriegase, 1893, S. 427.

²⁾ Tommasi, Chem. News 29 (1874) 284.

³⁾ Ueber die vollständige Zerlegung in Sauerstoff, die das Ozon in Gegenwart von Platinmohr erleidet, siehe auch Mulder u. van der Meulen, Rec. trav. chim. Pays-Bas 1, 167; Warburg, Beil. akad. Ber. (1900) 1, (1901) 1126. Ueber die Gegenreaktion, die Bildung von Ozon durch glühendes Platin siehe Elster u. Geitel, Ann. d. Physik [2] 39 (1890) 321; siehe ferner Dieselben,

Mangandioxyd gefüllte Rohre und hierauf durch eine gemessene Menge der normalen Ferrozyankaliumlösung. Durch Titration mit Chamäleonlösung erhält man beim ersten Versuch die Ferridzyankaliumquantität, die durch Ozon, Chlor und Untersalpetersäure gebildet wird, während beim zweiten die, nach Eliminierung des Ozons, durch die Wirkung des Chlors und der Untersalpetersäure allein entstandene Ferridzyankaliummenge ermittelt wird. Aus der Differenz des gefundenen Ferridzyankaliums vor und nach der Zerstörung des Ozons durch die Kontaksubstanz soll sich der Ozongehalt des Gasgemisches berechnen lassen.

Ueber die vorstehende Methode sagt Fresenius in einem Referat über dieselbe¹⁾, daß sie jedenfalls noch eingehender Prüfung bedürfe. Eine solche scheint jedoch nicht stattgefunden zu haben. Immerhin finden sich in der späteren Literatur Angaben, die für die Beurteilung der Methode nicht ganz belanglos sind, so eine Untersuchung von Berthelot²⁾, die unter anderem ergeben hat, daß Ozon und Untersalpetersäure³⁾ nur in einer trockenen Atmosphäre koexistieren können. In Gegenwart von Wasserdampf findet dagegen rasche Bildung von Salpetersäure⁴⁾ statt.

Erwähnt sei ferner, daß Tommasi⁵⁾ selbst, mit Bezugnahme auf einen von Andréoli⁶⁾ konstruierten Apparat eine eigene Vor-

Will u. Kopp, Jahresber. d. Chem. 1887, 270, 1889, 300, 1890 322. Es möge dahingestellt bleiben, ob diese Wirkung zusammenhängt mit der Abgabe von elektrisch geladenen Teilchen durch einen glühenden Platindraht während verschiedener durch Platin beschleunigter Reaktionen, so bei der Knallgaskatalyse [Weißmann, Zeitschr. f. physik. Chem. 79 (1912) 257] und der Katalyse des Wasserstoffs und Kohlenoxyds [Grieb, Ebenda 79 (1912) 377; siehe ferner schon Haber u. Just, Ann. d. Physik [4] 30 (1909) 411, 36 (1911) 308; Zeitschr. f. Elektrochem. 14 (1910) 275; Physik. Zeitschr. 12 (1911) 1035]. Ein von Holt, Edgar u. Firth, Zeitschr. f. physik. Chem. 82 (1913) 513, beschriebener aktiver und passiver Zustand des Palladiums gegenüber Wasserstoff könnte vielleicht ebenfalls mit der Abgabe oder Nichtabgabe von solchen elektrisch geladenen Teilchen zusammenhängen, da eine „abgestorbene“ Aktivität durch Erhitzen wieder hervorgerufen wird.

¹⁾ Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 13 (1874) 445.

²⁾ Berthelot, Ann. Chim. phys. [5] 14 (1878) 387.

³⁾ Salpetrige Säure wird von Ozon in feuchten wie in trockenen Gasgemischen oxydiert, eine Reaktion, auf welche Berthelot (loc. cit.) seine Bestimmungsmethode für Ozon gegründet hat. Vgl. damit Illosvay, Bull. Soc. Chim. Paris [8] 2 (1889) 351, 4 (1890) 707; Ber. d. chem. Ges. 27 (1894) 3500.

⁴⁾ Sauerstoff würde die Oxydation ebenfalls bewirken, jedoch viel langsamer.

⁵⁾ Tommasi, Monit. scient. [4] 11, 866; Will u. Kopp, Jahresber. d. Chem. 1897, 459.

⁶⁾ Andréoli, Journ. Soc. Chem. Ind. 16, 89.

richtung bespricht, welche die Bestimmung von Ozon in Gegenwart anderer oxydierender Substanzen gestattet. Dieser Apparat von Tommasi besitzt einen Aspirator, der mit einem zweiarmigen Rohr versehen ist. An den einen Arm ist durch einen Kautschukschlauch ein dreiteiliger, mit einer bestimmten Menge titrierter Natriumarsenitlösung beschickter Kugelapparat angeschlossen. Der andere Arm ist ebenfalls mit einem genau gleich beschickten Kugelapparat verbunden, der aber an der Seite, wo die Luft eintritt, ein mit Platinschwamm gefülltes Platinrohr von 30 cm Länge und 1 cm Durchmesser trägt. Dieses Platinrohr wird erhitzt, ein langsamer Luftstrom durch den ganzen Apparat gesogen und nach einer gewissen Zeit die gebildete Arseniatmenge in den beiden Kugelapparaten durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt. Die Differenz entspricht der vorhandenen Ozonmenge. Gegen die Verwendung von Arsenitlösungen als Absorptionsmittel würde jedoch ins Feld zu führen sein, daß Ladenburg¹⁾ bei der Titration von alkalischen, zur Ozonabsorption verwendeten Arsenigsäurelösungen ziemlich schwankende Resultate erhalten hat.

Anwendungen bei der Analyse flüssiger und fester Körper.

I. Bei anorganischen Substanzen.

1. Katalytische Spaltung durch Platin

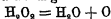
Die Bestimmung des Wasserstoffperoxyds mittels Platinrohr. Wie bei dem letztgenannten Beispiel das Platin zur Zerstörung des Ozons Verwendung gefunden hat, so läßt es sich auch bei der analogen Zersetzung des Wasserstoffperoxyds benutzen. Auch diese Zersetzung läßt sich als eine Desoxydation auffassen, bedingt durch das den Metallen der Platingruppe eigentümliche hohe Absorptionsvermögen für Sauerstoff. Es stützt sich auf diese Umwandlung eine gasvolumetrische Bestimmungsmethode des Wasserstoffperoxyds, welche nach Ebell²⁾ vor anderen Methoden den Vorzug verdient, wenn die Ermittlung des Wasserstoffperoxyds in Flüssigkeiten ausgeführt werden muß, welche organische Substanzen enthalten³⁾ Der unter dem be-

¹⁾ Ladenburg, Ber. d. chem. Ges. 36 (1903) 115.

²⁾ Ebell, Zeitschr. d. Vereins deutscher Ingenieure 26 (1881).

³⁾ Siehe Birckenbach, Die Untersuchungsmethoden des Wasserstoffperoxyds, Bd. VII der Sammlung: Die chemische Analyse, Stuttgart 1909, S. 120, 121.

schleunigenden Einfluß von Platinmohr oder auch von kolloidaler Platinlösung ¹⁾ nach der Gleichung:



entwickelte Sauerstoff wird im Scheiblerapparat ²⁾ gemessen.

2. Platin als Wasserstoffüberträger.

Eine Begünstigung der Reduktion von Molybdänsäure zu Metall durch Wasserstoffübertragung scheint vorzuliegen bei der von Rammelsberg ³⁾ empfohlenen Arbeitsweise. Danach wird die Molybdänsäure in einem von Wasserstoff durchströmten Platinrohr durch mehrere Stunden währendes Erhitzen zu Metall reduziert.

Debray ⁴⁾ hat auf einem ähnlichen Wege die Atomgewichtsbestimmung des Molybdäns ausgeführt und bei diesem Anlaß eine Fehlerquelle infolge der Sublimation der Molybdänsäure entdeckt. Nach Debrays Versuchen ist es ratsamer, die Molybdänsäure einer Vorreduktion im Tiegel zu unterwerfen und erst das hierbei gebildete niedrigere Oxyd in der Platinröhre vollständig zu reduzieren. Nach v. d. Pfordten ⁵⁾ läßt sich sogar die totale Reduktion der Molybdänsäure im Wasserstoffstrom in einem Platintiegel mit durchbohrtem Deckel ⁶⁾ in relativ kurzer Zeit bewerkstelligen, vorausgesetzt, daß der Tiegel durch ein gutes Gasgebläse erhitzt wird.

In ähnlicher Weise lassen sich das Tri- und Disulfid des Molybdäns durch reinen, trockenen Wasserstoff in metallisches Molybdän überführen. v. d. Pfordten ⁷⁾ hat die auf der Reduktion dieser Sulfide beruhende Molybdänsäurebestimmungsmethode von Liechti und Kempe ⁸⁾ in folgender Modifikation ausgeführt: Der getrocknete Niederschlag ⁹⁾ wird soweit als möglich vom Filter entfernt ¹⁰⁾. Nach-

¹⁾ An Stelle des Platins können auch andere Metalle der Platingruppe, sowie das ähnlich wirkende Gold oder Silber benutzt werden

²⁾ Siehe Fresenius, Quant. chem. Analyse 1 (1905) 453

³⁾ Rammelsberg, Pogg. Ann. 127 (1866) 281; Zeitschr. f. anal. Chem. 5 (1866) 208.

⁴⁾ Debray, Compt. rend. 66 (1868) 782.

⁵⁾ v. d. Pfordten, Inaug.-Dissert., Gießen 1888; Ber. d. chem. Ges. 15 (1882) 1925.

⁶⁾ Auch in einem Rosetiegel soll die Reduktion gelingen.

⁷⁾ v. d. Pfordten, Ber. d. chem. Ges. 17 (1884) 781.

⁸⁾ Liechti u. Kempe, Ann. Chem. 169 (1878) 347.

⁹⁾ Die Trocknungstemperatur ist ohne Belang.

¹⁰⁾ Es sei hier angeführt, daß für Niederschläge, welche sich nicht vom Filter ablösen lassen, von Soltsien, Chem. Zentralbl. [1] 68 (1897) 1081, vor-

dem das Filter am Platindraht¹⁾ verascht worden ist, wird die ganze Masse in einem Platintiegel²⁾ durch einen trockenen, reinen Wasserstoffstrom zu Metall reduziert.

Daß auch hier das Platin der Tiegelwandung als Katalysator fungiert, zeigt der Umstand, daß die Reduktion in einem Porzellantiegel weit langsamer erfolgt.

3. Platin als Sauerstoffüberträger.

Verbrennung im Platintiegel. Von Zöpcben³⁾ ist bei der Filterveraschung im Sauerstoffstrom bewiesen worden, daß sich ein Tiegel aus Platin (Rose) besser eignet, als einer aus Porzellan, eine Tatsache, die im Hinblick auf die hervorragenden katalytischen Fähigkeiten des Platins durchaus verständlich erscheint. Man wird vielleicht nicht fehlgehen, wenn man bei allen im Platintiegel vorgenommenen Verbrennungen eine Beteiligung des Platins als Katalysator ins Auge faßt.

Der überaus energischen vereinigten Wirkung einer erhöhten Temperatur und des katalytischen Einflusses des Platins ist es zuzuschreiben, daß Stolba⁴⁾ den Kohlenstoff im Graphit durch einfache Verbrennung desselben im durchbohrten, übergreifenden Platintiegel bestimmen konnte, wenn er den Graphit der stärksten Hitze des Bunsenbrenners aussetzte. Auch Shimer⁵⁾, Tucker⁶⁾ und Shuttleworth⁷⁾ verbrennen Kohle im Platintiegel unter Einleitung von Sauerstoff. Die Verbrennung kann nach einem, allerdings in der analytischen Praxis schon wegen seiner Kostspieligkeit nicht eingeschlagen worden ist, dieselben in einem stumpfwinkligen Platinröhrchen zu veraschen und zu wagen.

¹⁾ Auch bei der allgemein üblichen Filterveraschung am Platindraht kann eine katalytische Beschleunigung der Verbrennung durch das Metall beteiligt sein, besonders wenn das aufgerollte Filter vom tragenden Platindraht in einer Anzahl Spiraltouren umgeben wird, siehe de Koninck-Meineke, *Mineralanalyse* 1 (1904) 135.

²⁾ Die Platintiegel scheinen durch die Operation früher bruchig zu werden; ihr Ersatz durch Porzellantiegel ist jedoch aus dem nachfolgend angegebenen Grund nicht zu empfehlen.

³⁾ Zöpcben, *Chem.-Ztg.* 25 (1901) 1008.

⁴⁾ Stolba, *Abhandl. d. kgl. böhm. Ges. d. Wiss.*, zitiert nach *Dinglers polyt. Journ.* 198 (1870) 218

⁵⁾ Shimer, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 23 (1901) 227.

⁶⁾ Tucker, *Ber. d. chem. Ges.* 32 (1899) 2088

⁷⁾ Shuttleworth, *Zeitschr. f. anal. Chem.* 39 (1900) 646; 40 (1901) 440, 441; 41 (1902) 756.

gebürgerten Vorschlag von Stolba¹⁾ bei Graphit und Koke noch dadurch sehr beschleunigt werden, daß man pulveriges Silber²⁾ zusetzt, und zwar wird dieser zweite Katalysator dem möglichst fein zerriebenen Graphit oder Koke in gleicher Menge zugegeben und damit innig vermischt. Dann wird der Platintiegel zur Rotglut erhitzt, wobei jedoch darauf geachtet werden muß, daß das Silber nicht zum Schmelzen kommt. Ein Zusatz von gepulvertem Silber soll sich auch bei der Veraschung organischer Substanzen bewähren, worüber im folgenden berichtet ist.

Mit der Veraschung schwer verbrennlicher Körper hat sich ferner Köbrich³⁾ beschäftigt. Derselbe empfiehlt Vorerhitzung in einer Platinschale. Die vollständige Verbrennung erfolgt hierauf in einem Platintiegel mit durchbohrtem Deckel, durch welchen der Sauerstoff vermittle einer Tonröhre eingeführt wird.

Bestimmung des Schwefels in Kohlen. Grittner⁴⁾ hat den Vorschlag von Dammer, eine Modifikation des Sauerschen Apparates zur Bestimmung des Schwefels in Koke auf Steinkohlen anzuwenden, geprüft. Es zeigte sich, daß die Verbrennung unvollständig war. Ferner stellte Grittner fest, daß der nach diesem Vorschlag, auch hinter dem Schiffchen, benutzte platinierter Asbest Schwefelsäure zurückhält. Auf diese Fehlerquelle hatte früher schon Muck⁵⁾ aufmerksam gemacht und ein Ausspülen des Verbrennungsrohres empfohlen. Eine vollständige Verbrennung konnte ebensowenig wie durch Platinasbest durch Platindrahtnetzrollen⁶⁾ erzielt werden⁷⁾. Bei Durchführung der Verbrennung, genau nach Sauers ursprünglicher Vorschrift, wurde häufig ein Teil der Destillationsprodukte durch den Sauerstoff nach rückwärts gedrängt und lagerte sich zwischen dem Schiffchen und dem vorderen Ende ab⁸⁾. Dagegen erhielt Grittner

¹⁾ Stolba, *Listy chemické* 12, 68; *Chem. Zentralbl.* [8. F.] 19 (1888) 301.

²⁾ Dasselbe wird durch Reduktion von Chlorsilber auf nassem Wege hergestellt.

³⁾ Köbrich, *Chem.-Ztg.* 11 (1887) 1159.

⁴⁾ Grittner, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 5 (1892) 170.

⁵⁾ Muck, *Zu Sauers Schwefelbestimmungsmethode*, *Chemische Aphorismen über Steinkohlen*, Bochum 1873; *Zeitschr. f. anal. Chem.* 12 (1873) 82, 178, 14 (1875) 16.

⁶⁾ Tschirikow, *Zeitschr. f. anal. Chem.* 20 (1881) 304; Hammarsten, *Ebenda* 24 (1885) 474.

⁷⁾ Grittner verwendete eine Platindrahtnetzrolle von 10 cm Länge.

⁸⁾ Muck hatte ebenfalls bisweilen schwere, weiße Dämpfe von Schwefel-

befriedigende Resultate, wenn er nach dem Vorschlag von Fresenius¹⁾ einen Luftstrom oder noch besser einen schwachen Sauerstoffstrom einleitete²⁾, und vielleicht würde dies auch beim Arbeiten nach Sauters später modifizierter Vorschrift der Fall sein.

Eine andere Methode hat Hempel³⁾ zur Bestimmung des Schwefels in Kohlen⁴⁾ empfohlen, wobei er sich des namlichen Prinzips bedient, auf welches Berthelot seine kalorimetrische Bombe⁵⁾ gegründet hat. An Stelle der kostspieligen, mit Platin ausgefütterten Bombe verbrennt Hempel die auf ihren Schwefelgehalt zu untersuchende Kohle in einer gewöhnlichen Glasflasche von ca. 10 Litern. Das zu analysierende Objekt wird in einen kleinen Zylinder gepreßt, in den ein Platindraht eingelegt ist, und in einen Platinkorb gestellt. In die darüber befindliche Glasröhre wird etwas Quecksilber eingefüllt, um den Kontakt mit den Drähten einer aus sechs Elementen bestehenden Tauchbatterie herzustellen. Der Zündungsdraht des Platinkorbes wird in solcher Weise um die beiden Drahte gewickelt, daß der Strom bei der elektrischen Zündung den Platinkorb passieren muß. Die Flasche wird folgendermaßen zur Verbrennung vorbereitet: Man füllt dieselbe mit destilliertem Wasser, verschließt sie mit einem Stopfen und stellt sie umgekehrt in eine große Porzellanschale, die so viel Wasser enthält, daß der Flaschenhals gerade unter Wasser taucht. Nun entfernt man den Stopfen, füllt die Flasche wie üblich mit Sauerstoff, verschließt sie wieder mit dem Stopfen und stellt sie aufrecht. Hierauf wird der Platinkorb mit der Kohle in die Flasche gesenkt und die Verbindung mit der Batterie hergestellt. Nach der Verbrennung fügt man 100 ccm destilliertes Wasser, 5 ccm konzentrierte Salzsäure und einen kleinen Tropfen Brom hinzu und läßt eine Stunde stehen. Dann spült man die Flüssigkeit sorgfältig in ein Becherglas und bestimmt die gebildete Schwefelsäure

trioxyd im vorderen Teile des Verbrennungsrohres wahrgenommen, welche sich nur durch einen lebhaften Sauerstoff- oder Luftstrom vollständig in die mit bromhaltiger Salzsäure gefüllten Absorptionsapparate überführen lassen.

¹⁾ Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse, Bd. II, 6. Aufl. 1881 bis 1884, S. 80

²⁾ Mit Hilfe eines Luft- oder Sauerstoffstromes hat auch Mabery, Amer. Chem. Journ. 16 (1894) 544, gute Resultate erzielt bei der Schwefelbestimmung in Petroleum nach der Sauterschen Methode in der Burtonschen Modifikation [Zeitschr. f. anal. Chem. 29 (1890) 693].

³⁾ Hempel, Zeitschr. f. angew. Chem. 5 (1892) 893.

⁴⁾ Nach derselben Methode hat Hempel den Schwefel in organischen Stoffen bestimmt.

⁵⁾ Siehe im folgenden.

F. Fischer ¹⁾ hat ebenfalls von der katalytischen Wirkung des Platins bei der Schwefelbestimmung in Kohlen Gebrauch gemacht, indem er in das gepreßte Kohlenpulver Platinabfälle, wie z. B. Platinblechschnitzel, einschiebt.

Eine Mitbeteiligung des Platins liegt endlich, allem Anschein nach, auch vor bei der von Eschka ²⁾ angegebenen Methode der Schwefelbestimmung in Mineralkohlen und Koks, welche auf der im Platintiegel bewerkstelligten Oxydation des Schwefels durch den Luftsauerstoff in Gegenwart von Magnesia und Natriumkarbonat und der vollständigen Oxydation der hierbei entstandenen Sulfite zu Sulfaten durch Ammoniumnitrat besteht. Nach Eschka sollte das Magnesiumoxyd als auflockerndes und damit den Zutritt des Sauerstoffs erleichterndes Agens fungieren. Deiß ³⁾ hat vor einigen Jahren die Faktoren eingehend studiert, welche hier wie auch bei der Bestimmung des Siliziums im Roheisen, im Ferrosilizium usw. mit Hilfe der analogen, von Rothe ⁴⁾ empfohlenen Mischung für die Reaktionsbeschleunigung bei diesen analytisch außerordentlich wichtigen Oxydationen verantwortlich zu machen sind, und ist zum Schluß gekommen, daß das Natriumkarbonat in diesen Gemischen als eigentliches Oxydationsmittel fungiert. Dem Magnesia- oder Kalkzusatz würde auch nach der Auffassung von Deiß die Aufgabe zufallen, die Aufschlußmasse aufzulockern. Die hierdurch bedingte Reaktionsbeschleunigung würde aber nicht eine Folge des erleichterten Sauerstoffzutritts sein, wie dies Eschka annahm, sondern eine Folge der erleichterten Abgabe des Kohlenoxyds. Denn nur durch dessen Entfernung aus dem Reaktionsgleichgewicht: $\text{Me} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{MeO} + \text{CO}$ wird der rasche und vollständige Verlauf der Reaktion der im Sinne des oberen Pfeiles sich vollziehenden Metalloxydation ermöglicht, gleichviel ob es sich dabei um die Metalle selbst, wie Wolfram, Molybdän, Titan, Eisen (Silizium) oder deren Legierungen, Ferrotitan, Ferrophosphor, Ferrosilizium, handelt ⁵⁾, gleichviel ob sich die Legierungen durch Natriumkarbonat allein aufschließen lassen oder nicht ⁶⁾.

¹⁾ F. Fischer, Zeitsch. f. angew. Chem. 7 (1894) 19; siehe ferner Ebenda 6 (1898) 878

²⁾ Eschka, Oesterr. Zeitschr. 22 (1874) 111, Zeitschr. f. anal. Chem. 18 (1874) 844; zitiert nach Chem. Zentralbl. [8 F.] 5 (1874) 801, Jahresber. d. Chem., siehe ferner über diese Methode Bailey, Journ. Soc. Chem. Ind. 8, 360

³⁾ Deiß, Chem.-Ztg. 34 (1910) 781

⁴⁾ Rothe, Mitt. a. d. kgl. Materialprüfungsamt 25 (1907) 51.

⁵⁾ Wolframmetall wird zu Wolframtrioxyd, Molybdän zu Molybdäntrioxyd,

II. Bei organischen Substanzen.

Wie in der Gasanalyse, so ist es auch hier wiederum Döbereiner, dem das erste an dieser Stelle zu nennende analytische Verfahren zu verdanken ist. Döbereiner¹⁾ hatte bei der Darstellung von Platin- und Iridiummohr nach der von ihm selbst in Kastners Archiv angegebenen Methode²⁾ beobachtet, daß ein Teil der vorhandenen Salpetersäure zu Ammoniak reduziert wird, während sich gleichzeitig anwesender Alkohol zu Essigsäure oxydiert. Es bedeutet diese Beobachtung zugleich die erste Feststellung der in jüngster Zeit von Sabatier³⁾ betonten und von Bredig⁴⁾ und Wieland⁵⁾ durch eine Reihe außerordentlich interessanter Beobachtungen erhärteten Auffassung, daß die dehydrierende Wirkung des Platins die Voraussetzung seines oxydativen Einflusses sei.

Platin als Sauerstoffüberträger.

Nachweis von Alkohol. Im Anschluß an die soeben genannte Beobachtung konstatierte dann Döbereiner⁶⁾, daß beim Befeuchten von Platin- oder Iridiummohr mit alkoholischen Flüssigkeiten das Metallpräparat „an allen Punkten seiner Oberfläche kleine Luftblasen (wahrscheinlich Stickstoff)“ zeigt, „so daß sich die Masse wie gärender Brotteig hebt“, und er fügt hinzu: „So lassen sich Spuren von Alkohol z. B. in der Essigsäure entdecken. Der sich entwickelnde Stickstoff stammt aus der im Platin verdichtet gewesenen Luft, die nun ausgetrieben wird.“ Daß bei dieser Berührung von Platin mit alkoholischen Flüssigkeiten Essigsäure gebildet wird, welche so technisch dargestellt werden kann, hat ebenfalls Döbereiner⁷⁾ nachgewiesen⁸⁾.

Chrom zu Chromtrioxyd, Eisen zu Eisenoxyd, Phosphor zu Phosphorpentoxyd, Titan zu Titandioxyd und Silizium zu Kieselsäure (SiO_2) oxydiert.

¹⁾ Beispiele für solche durch Natriumkarbonat allein nicht aufschließbare Legierungen sind diejenigen des Chroms

²⁾ Döbereiner, Schweiggers Journ. [3] 63 (1881) 476.

³⁾ Diese Methode besteht darin, daß in Königswasser gelöstes Platin, mit Alkohol und Kalilauge vermischt, dem Licht ausgesetzt wird. Aus dem Platinsalz entsteht dabei Platinmohr.

⁴⁾ Sabatier, La Catalyse dans la chim. org., Paris 1913

⁵⁾ Bredig, loc cit S. 339

⁶⁾ Wieland, loc cit S. 339 u. 340; siehe ferner seine Publikationen in den Ber. d. chem. Ges. (1912—14)

⁷⁾ Döbereiner, siehe Fußnote 1, diese Seite.

⁸⁾ Döbereiner, Schweiggers Jahrb. d. Chem. u. Physik 8 (1823) 321,

Es ist diese Oxydation, in etwas anderer Weise als von Döbereiner, drei Jahrzehnte später von Carstanjen¹⁾ verwendet worden, um Flüssigkeiten auf einen Alkoholgehalt zu prüfen. Man schüttelt die fragliche Flüssigkeit mit Platinschwarz in einem Kolben unter geringer, 40° C nicht übersteigender Erwärmung, filtriert und versetzt das Filtrat mit einigen Tropfen Kalilauge. Hierauf verdampft man das Filtrat auf dem Wasserbad und erhitzt den trockenen Rückstand mit etwas arseniger Säure. 10 Tropfen Alkohol in 1 Liter Wasser sind noch durch den sofort auftretenden penetranten Kakodylgeruch in dieser Weise auffindbar. Da diese sehr empfindliche Methode auf den Nachweis der gebildeten Essigsäure hinausläuft, so versagt sie naturgemäß bei dem Nachweis von Alkohol in Essigsäure, für welchen Zweck Döbereiners Verfahren auch heute noch geeignet erscheint, falls die zu prüfende Essigsäure nicht zu viel andere Verunreinigungen enthält; denn es liegt auf der Hand, daß in der „Luftbläschenprobe“ keine für den Alkohol spezifische Reaktion gegeben ist und daß sie daher nur eine beschränkte und vorsichtige Anwendung finden kann.

Veraschung organischer Substanzen. Wie die Verbrennung des Kohlenstoffs als Element in allen seinen Formen durch Platin und die analogen Metalle beschleunigt wird, so wird auch die Verbrennung der Verbindungen des Kohlenstoffs durch die Katalysatoren begünstigt.

Schon 1851 hat daher Rose²⁾ empfohlen, bei der Veraschung organischer Substanzen Platinschwamm zuzusetzen, und in der Folge sind außer dem Platin verschiedene ähnlich wirkende Kontaktsubstanzen zu dem nämlichen Zweck in Anwendung gekommen.

So benutzten Graeger³⁾ und A. Müller⁴⁾ als Sauerstoffüberträger das Ferrioxyd, resp. das Ferrinitrat, Béchamp⁵⁾ das salpetersaure Wismut⁶⁾, Dyk⁷⁾

Schweiggers Journ. [8] 68 (1831) 232, 363; siehe weitere Literatur in der historischen Einleitung des *Allg. Teils*.

⁸⁾ Dalton, Ann. of philosophy 12 (1818) 245, hatte früher schon gefunden, daß Alkoholdämpfe mit Sauerstoff durch Platin in Kohlensäure übergeführt werden können.

¹⁾ Carstanjen, Jacobsens chem.-techn. Repert. 2 (1863) 92.

²⁾ Rose, Handb. d. anal. Chem. 2 (1851) 775

³⁾ Graeger, Ann. Chem. 111 (1859) 124.

⁴⁾ A. Müller, Journ. f. prakt. Chem. 80 (1860) 118.

⁵⁾ Béchamp, Compt. rend. 73 (1871) 337.

⁶⁾ Die Stoffe werden mit dieser Substanz durchfeuchtet und dann geglüht.

⁷⁾ Dyk, Ann. Chim. anal. appl. 9, 252

grob gepulverten, frisch ausgeglühten Bimstein, Klein¹⁾ kalciniertes Magnesiumoxyd, und Kaßner²⁾ bediente sich bei der Aschenbestimmung des Zuckers eines Zusatzes von gepulvertem Silber, welches letzteres ja, wie schon erwähnt, auch bei der Verbrennung des Kohlenstoffs im Platintiegel in Vorschlag gebracht worden ist.

Die organische Elementaranalyse mittels Platin. Der erste, der die eminenten Sauerstoff übertragende Fähigkeit des Platins in systematischer Weise für die organische Elementaranalyse verwertete, war Kopfer³⁾. Im Hinblick auf die in der historischen Einleitung des *allgemeinen Teiles* (S. 20—27, 34) besprochenen Untersuchungen der beiden Davys⁴⁾, Dulong und Thénards⁵⁾ sowie Döbereiners⁶⁾ kam Kopfer zum Schluß, daß das Platin in einem Sauerstoffstrom höhere Oxydationswirkungen auszuüben vermöge als Kupferoxyd. Zudem mußte die Verbrennungsröhre, wenn im Sauerstoffstrom verbrannt wurde, nach beendigter Analyse schon für die nächste vorbereitet sein. Es war daher möglich, eine beliebig große Zahl von Verbrennungen direkt aufeinanderfolgen zu lassen. Als Kontaktschicht verwendete Kopfer Platinasbest, d. h. ein Gemisch von Platinschwarz mit Asbest, welches das Platin in sehr günstiger Oberflächenverteilung enthält. In der Verbrennungsröhre wird der Platinasbest festgehalten durch Asbestpfropfen, die mit Platin oder Silberblech umwickelt sind und ihre Lage je nach der Natur der zu analysierenden Substanz verändern lassen. Das eine Ende des Verbrennungsrohres wird zu einer offenen Spitze ausgezogen, an welche das Chlorkalziumrohr durch ein Kautschukröhrchen angeschlossen wird, während das andere Ende durch einen Kautschukstopfen, in dessen Durchbohrung ein Glasröhrchen steckt, verstopft ist. Der durch dieses Röhrchen eingeleitete Sauerstoffstrom wird so reguliert, daß zwei Blasen pro Sekunde den Apparat passieren. Als Verbrennungssofen, dem eine geneigte Stellung gegeben wird, dienen zwei Kasten aus Eisenblech.

¹⁾ Klein, Chem.-Ztg. 27 (1908) 928.

²⁾ Kaßner, Neue Zeitschr. f. Rübenzuckerind. 22 (1889) 68; Zeitschr. f. angew. Chem. 2 (1889) 205.

³⁾ Kopfer, Zeitschr. f. anal. Chem. 17 (1878); die nämliche Arbeit ist separat erschienen unter dem Titel: Die quantitative Bestimmung des Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalts der organischen Substanzen von F. Kopfer.

⁴⁾ Humphry Davy, Philosophical Transactions 107 (1817) 77; Ed. Davy, Ebenda 110 (1820) 108.

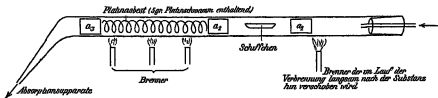
⁵⁾ Dulong u. Thénard, Ann. Chim. Phys. 23 (1823) 440, 24 (1823) 380.

⁶⁾ Döbereiner, Magazin f. Pharm. 2 (1823) 54; Schweiggers Journ. 63 (1831) 464; Pogg. Ann. 31 (1834) 512; 36 (1835) 303; siehe weitere Literatur in der historischen Einleitung des *Allg. Teils*, S. 21—28.

Die Länge der Verbrennungsröhre und die Beschickung derselben variiert mit den Eigenschaften der zu analysierenden Substanz. Enthält diese letztere nur Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff, so erhält die Beschickung des in diesem Fall 35 cm langen Verbrennungsröhre aus der untenstehenden Abbildung (Fig. 7).

Bei unzersetzt flüchtigen festen Körpern und Flüssigkeiten muß die Platinasbestschicht verlängert und durch einen asbestfreien Raum

Fig 7.



unterbrochen werden. Natürlich muß dann auch eine längere Verbrennungsröhre in Anwendung kommen, geradeso wie bei der Analyse von stickstoff-, schwefel- oder halogenhaltigen Substanzen, wo die bei der gewöhnlichen Verbrennung derartiger Stoffe üblichen absorbierenden Agenzien vorgelegt werden müssen.

Die Kopfersche Methode leidet nach Demel¹⁾ an dem Uebelstand, daß sich bei schwer verbrennlichen Körpern leicht Kohle im Schiffchen abscheidet, die der Verbrennung im darüber geleiteten Sauerstoff hartnackig widersteht. Es läßt sich diese Fehlerquelle jedoch nach Demel einfach dadurch vermeiden, daß man die Substanz im Schiffchen mit der 3—4fachen Quantität vorher ausgeglühten Platinmohrs bedeckt.

Mit gutem Erfolg hat sich Kaßner²⁾ des Kopferschen Verfahrens bei der Analyse leicht flüchtiger Verbindungen bedient, während Dobbie und Lauder³⁾ bei leicht flüchtigen und schwer verbrennlichen Substanzen ungenaue Resultate erzielt haben und die allgemeine Anwendbarkeit der Methode daher in Zweifel ziehen.

Durch die grundlegende Untersuchung von Kopfer war der Verwendung von Platin in der organischen Elementaranalyse der Boden bereitet worden, und zwar sowohl für die Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung, als für die Ermittlung des Schwefels und der Halogene. Die letztgenannten Bestimmungen sollen daher als aus der-

¹⁾ Demel, Ber. d. chem. Ges 15 (1882) 604.

²⁾ Kaßner, Zeitschr. f. anal. Chem. 26 (1887) 588.

³⁾ Dobbie u. Lauder, Chem. News 77 (1898) 215.

selben Wurzel wie die ersteren stammend, hier im Zusammenhang mit jenen behandelt werden, wie dies der historischen Entwicklung entspricht.

Bald nach Kopfer ist von Gooch ¹⁾ ein Platinapparat zu Verbrennungsanalysen an Stelle der Verbrennungsröhren in Vorschlag gebracht worden. Da jedoch dieser Apparat keine große Verbreitung gefunden hat, kann von dessen Beschreibung Abstand genommen werden. Dann kamen, im Anschluß an ältere Versuche von Weidel und Schmidt ²⁾, die schon kurz vor Kopfers Publikation ausgeführt worden sind, Claëssons Vorschläge zur Schwefel- und Halogenbestimmung in organischen Körpern.

Das Prinzip von Claëssons ³⁾ Methode besteht in der oxydativen Zerstörung der schwefelhaltigen Substanz durch einen mit nitrosen Dämpfen beladenen Sauerstoffstrom in Gegenwart von glühendem Platin. Der Schwefel wird hierbei zu Schwefelsäure oxydiert, die in der mit Wasser gefüllten Vorlage aufgefangen und bestimmt wird. Auch eine Halogenbestimmungsmethode in organischen Substanzen hat Claësson auf das nämliche Prinzip gegründet. Gleichwie bei der Schwefelbestimmung wird bei der Bestimmung von Jod Wasser vorgelegt. Es muß in diesem Fall die Verbrennungsröhre mit wäßriger schwefliger Säure oder einem Alkalisulfit ausgespült werden, da sich Jod im ausgezogenen Ende derselben ansetzt. Die Flüssigkeit in der Vorlage und die zum Ausspülen des Rohres benutzte werden nach ihrer Vereinigung mit Alkali nahezu neutralisiert und das Jod als Jodsilber gefällt und gewogen. Soll Chlor oder Brom bestimmt werden, so wird eine Lösung von Silbernitrat vorgelegt.

Von Schulz ⁴⁾ ist das Claëssonsche Verfahren auf physiologische Objekte übertragen worden. Er bestimmte den Gesamtschwefel in tierischen Geweben auf diesem Wege.

Bald nach dem ersten Vorschlage von Claësson hat Schwarz ⁵⁾, in Anlehnung an die von Brügelmann ⁶⁾ ausgearbeitete allgemeine Methode, ein Verfahren zur Bestimmung von Brom in organischen

¹⁾ Gooch, Amer. Chem. Journ. 2 (1880/81) 247; Chem. News 42 (1880) 326.

²⁾ Weidel u. Schmidt, Ber. d. chem. Ges. 10 (1877) 1131.

³⁾ Claësson, Zeitschr. f. anal. Chem. 22 (1883) 177; Ber. d. chem. Ges. 19 (1886) 1910, 20 (1887) 8065.

⁴⁾ H. Schulz, Pflügers Archiv 54 (1898) 555

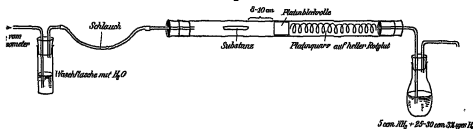
⁵⁾ Schwarz, Monatsh. f. Chem. 3 (1882) 726.

⁶⁾ Brügelmann, Zeitschr. f. anal. Chem. 15 (1876) 1, 175, 16 (1877) 1; Chemisch-analytische Untersuchungsmethoden, Inaug.-Dissert. der Universität Tübingen, 1877.

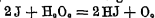
Verbindungen durch Verbrennen im Sauerstoffstrom empfohlen, bei welchem, wie bei Kupfer, platinierter Asbest als Kontaktschicht zur Verwendung kommt. An Stelle des Platinasbests haben sich Zulkowsky und Lepéz¹⁾ zuerst bei Halogen- und Schwefelbestimmungen in organischen Körpern des Platinguartzes zur Begünstigung der Verbrennung im Sauerstoffstrom bedient in einer folgendermaßen beschickten Röhre (Fig. 8).

Bei der Verbrennung entweicht das Jod ganz in freier Form, das Chlor zum größten Teil als Salzsäure und nur zu einem geringen

Fig. 8.



Teil als freies Chlor, während das Brom, seinem sonstigen Verhalten entsprechend, auch hier die Mitte hält zwischen Brom und Chlor. Als Absorptionsmittel hat sich für die Halogene sowohl wie für den Schwefel, der zu Schwefelsäure verbrannt wird, eine ammoniakalische Wasserstoffperoxydlösung bewährt. Das Wasserstoffperoxyd reagiert z. B. mit dem Jod, gemäß der Gleichung:



und die gebildete Halogenwasserstoffsäure wird durch das Ammoniak gebunden. Aus dieser Lösung wird dann, wie üblich, das Halogen als Halogensilber gefällt und bestimmt. Statt einer ammoniakalischen Wasserstoffperoxydlösung kann man nach Zulkowsky und Lepéz auch einfach eine bekannte Quantität titrierter Alkalilösung vorlegen und den Alkaliüberschuß nach beendeter Verbrennung zurücktitrieren. Etwas später sind die genannten Forscher für Halogenbestimmungen zum Kupferschen Platinasbest zurückgekehrt, denn sie fanden, daß bei dieser Anwendungsart des Platins und einer längeren Kontaktschicht die vollständige Abscheidung des Broms als solches gelingt. Wie dies bei den früheren Verfahren bloß bei der Jodbestimmung möglich war, braucht man das Brom nur in einer Jodkaliumlösung

¹⁾ Zulkowsky u. Lepéz, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wiss. zu Wien, 2. Abt. 90 (1884) 865; Monatah. f. Chem. 5 (1884) 537.

enthaltenden Vorlage aufzufangen und die Menge des in Freiheit gesetzten Jods durch Natriumthiosulfat maßanalytisch zu bestimmen.

Ferner ist das Platin von Dudley¹⁾ als Material für Verbrennungsröhren an Stelle der gläsernen empfohlen worden. Ein solches Platinrohr soll nach Dudley 48,3 cm lang und 1,5 cm weit sein und ein Ansatzrohr von 13 cm Länge und 0,5 cm Weite besitzen, woran das Chlorkalziumrohr angeschlossen wird. Hinter das Schiffchen kommt eine 3,5 cm lange Rolle aus Platingaze. Im übrigen wird das Rohr mit Manganoxyden an Stelle des Kupferoxyds gefüllt und die Verbrennung, welche 30—40 Minuten dauert, erst im Luftstrom, dann im Sauerstoffstrom ausgeführt. Die Resultate sind nach Dudley befriedigend.

Auch bei der von Levoir²⁾ benutzten Elementaranalyse auf elektrischem Wege ist das Platin wahrscheinlich als katalytisches Agens beteiligt. Nach Levoirs Verfahren bringt man die abgewogene Substanz in einer Platinröhre vertikal mitten unter drei in einer vertikalen Glasröhre konzentrisch ineinander gedrehte Spiralen aus Platindraht, der $\frac{1}{8}$ mm dick und 1 m lang ist und durch eine Dynamomaschine zum Glühen erhitzt wird. Während der Verbrennung wird Sauerstoff durch den Apparat geleitet und Kohlensäure und Wasser in gewöhnlicher Weise absorbiert.

Die elektrisch zum Glühen gebrachte Spirale aus Platindraht, welche bei der Elementaranalyse nach Carrasco-Plancher³⁾ zur vollständigen Verbrennung der entstandenen flüchtigen Zersetzungsprodukte benutzt wird, wirkt wohl sicher ebenfalls nicht durch Temperaturerhöhung allein, sondern auch katalytisch. Ihre Beteiligung in diesem Sinne zeigt das lebhaftere Glühen der ersten Windungen des Platiniridiumdrahtes, sobald die Verbrennung einsetzt. Bis jetzt ist diese vielversprechende neue Methode noch nicht so gründlich durchgearbeitet, daß sie auf Grund der in der Literatur vorhandenen

¹⁾ Dudley, Ber. d. chem. Ges. 21 (1888) 3172; Amer. Chem. Journ. 10 (1888) 433.

²⁾ Levoir, Elektrische Rundschau 47, 88.

³⁾ Carrasco, Rendiconti della R. Accademia dei Lincei, Cl. di scienze fisiche, matematiche e naturali (ser. 5) 14 (1905) II, 613; Plancher, Congresso internat. di chimica applicata, Rom 1906; Carrasco u. Plancher, Gazz. chim. ital. 36 (1906) II, 492; Chem. Zentralbl. 1906, I, 699; Lenz, Zeitschr. f. anal. Chem. 46 (1907) 557; vgl. ferner schon Monatah. f. Chem. 2, 486. Siehe ferner das von Carrasco u. Belloni, Journ. Pharm. Chim. 27 (1908) 469, beschriebene, dem im folgenden besprochenen Dennstedtverfahren Analoge, bei welchem als Kontaktkörper Platin auf Biskuitporzellan fungiert.

Angaben mit Sicherheit gehandhabt werden kann¹⁾). Es sind daher besonders zwei neue, in verschiedenen Punkten ähnliche Methoden zu begrüßen, diejenige von Breteau und Leroux²⁾) und diejenige von Milchsack und W. A. Roth³⁾), welche Methoden ein Mittelglied zwischen dem vorigen Verfahren und dem im folgenden besprochenen von Dennstedt repräsentieren. Auch diese Forscher bedienen sich einer Platin- bzw. Platiniridiumspirale, welche durch einen elektrischen Strom auf dunkle Rotglut erhitzt wird⁴⁾).

¹⁾ Nach Lenz wird ein Teil des Kohlenstoffs unvollständig verbrannt und entweicht als Kohlenoxyd.

²⁾ Breteau u. Leroux, *Compt. rend.* 145 (1907) 524; *Bull. Soc. Chim. France* [4] 3 (1908) 15; vgl. ferner Breteau, Ueber die vollständige Zerstörung der organischen Substanz beim Nachweis mineralischer Gifte, *Ebenda* [4] 9 (1911) 615.

³⁾ Milchsack u. W. A. Roth, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 27 (1914) 5.

⁴⁾ Der von Breteau u. Leroux benutzte Apparat ist folgendermaßen zusammengesetzt. Das Verbrennungsrohr aus Jenaer Glas besitzt eine Länge von 85 cm und einen inneren Durchmesser von 1,6 cm. Das eine Ende wird durch einen Kautschukstopfen verschlossen, durch dessen Durchbohrung ein Nickel- oder Silberrohr von 4,5 cm Länge und 0,6 cm Weite geht. Das in der Verbrennungsröhre liegende Ende dieses Rohres ist durch zwei Spangen mit einem Porzellanrohr von 13 cm Länge und 0,6 cm äußerem Durchmesser verbunden, dessen freies Ende mit einem Platiniridiumdraht von 30 cm Länge und 0,8 cm Dicke umwickelt ist. Dieser Draht hängt mit einem dicken Platindraht zusammen, der in dem Porzellanrohr liegt und mit dem Silberrohr in leitender Verbindung steht. Das andere Ende ist mit einem zweiten Platindraht verflochten, der durch den Stopfen nach außen führt. Zur Erhitzung der Platiniridiumspirale dient ein elektrischer Strom von 80 Watt. Die Substanz wird in gleicher Weise eingeführt wie beim Dennstedtapparat (siehe im folgenden) und wird mittels der von Dennstedt empfohlenen doppelten Sauerstoffzuführung verbrannt. Als Absorptionsapparate schlagen die Autoren die von Carrasco u. Plancher benutzten vor. Sobald dieselben angeschlossen sind, wird der ganze Apparat auf Dichtigkeit geprüft, 0,15–0,2 g Substanz eingeführt und der innere Sauerstoffstrom auf eine Blase in 2 Sekunden, der äußere auf 1 cm in einer Sekunde eingestellt. Die Platiniridiumspirale wird hierauf durch einen Strom von 80 Watt auf dunkle Rotglut gebracht und die Substanz mit Hilfe eines Bunsenbrenners verflüchtigt. Die Stelle, wo das Porzellanrohr mit dem Silberrohr zusammenhängt, wird durch einen zweiten Bunsenbrenner erhitzt, damit sich dort keine Substanz kondensieren kann. Nach vollendeter Zersetzung wird die restierende Kohle durch einen Mekerbrenner erhitzt und zugleich die Geschwindigkeit des inneren Sauerstoffstromes vermehrt, die des äußeren vermindert. In 15–40 Minuten ist die Verbrennung vollendet. Ist die Substanz stickstoff-, halogen- oder schwefelhaltig, so werden zwischen Verbrennungsrohr und Absorptionsapparaten Bleisuperoxydpastillen eingeschaltet, die man durch ein kleines Luftbad auf 170° erhitzt, wenn Stickstoff zugegen ist, und auf 280°, wenn die zu analysierende Verbindung Chlor oder

Das Analogon zu der vorhin besprochenen Methode von Levoir bildet die Elementaranalyse mittels der kalorimetrischen Bombe, die Berthelot zur Bestimmung der verschiedensten Elemente in festen, flüssigen und gasförmigen Körpern benutzt hat. Als Verbrennungsgefäß dient eine Stahlbombe, welche mit Platinblech ausgefüttert ist. Ueber dem Platinblech befindet sich eine Eisenspirale von bekanntem Gewicht. Durch den elektrischen Strom wird diese Spirale verbrannt und hierdurch die Substanz entzündet. Die Bombe wird in ein von Filzhüllen umgebenes Messinggefäß gebracht, welches 2 Liter Wasser enthält, so daß mit jeder Analyse ohne weiteres eine kalorimetrische Untersuchung verbunden werden kann¹⁾. Die Verbrennung wird mit Sauerstoff bei 25 Atmosphären Druck ausgeführt²⁾. Die Bestimmung des Kohlenstoffs geschieht durch Wägen der bei der Verbrennung gebildeten Kohlensäure, welche durch Abspumpen und Eintretenlassen von Luft der Bombe entzogen wird. Die Wasserstoffbestimmung gelingt³⁾, wenn von Anfang an getrockneter Sauerstoff zur Verwendung gelangt. Das gebildete Wasser wird der Bombe in gleicher Weise entzogen wie die Kohlensäure, nachdem es durch Erhitzen der

Brom enthält. Bei dem Apparat von Milchsack und Roth (loc. cit.), welche durch Einführung der elektrischen Innenheizung sich die Vorteile elektrischer Heizung zunutze machen, ohne daß die Ueberächtlichkeit der Verbrennung Einbuße erleidet, ist der Kontaktdraht ähnlich geformt wie bei dem Apparat von Breteau und Leroux, aber statt auf ein Porzellanrohr auf einen hohlen, vorn kalottenförmig geschlossenen Glaszylinder montiert. Vor diesem Glaskörper sind drei weitere Windungen des Kontaktdrahtes und eine in einer Schleife endigende Verlängerung angebracht, die es dadurch, daß sie in das Dennstedtsche Vergasungsrohr (siehe im folgenden) hineinragt, ermöglicht, daß die Hauptverbrennung an der Stelle des Zusammentreffens der beiden Sauerstoffströme, also 1–2 cm vor dem eigentlichen Kontaktkörper stattfindet. Der Apparat, bei dem die Heizung nicht gemacht wie bei Breteau und Leroux, sondern rein elektrisch durchgeführt ist, kann von Warmbrunn, Quilitz u. Co. in Berlin bezogen werden.

¹⁾ Siehe außer Berthelots *Traité pratique de calorimétrie chimique* hierzu die folgenden Abhandlungen: Berthelot, *Compt. rend.* 114 (1892) 817, 115 (1892) 201, 129 (1899) 1002; Scheurer-Kestner u. Mennier-Dollfus, *Bull. Mulhouse* 61 (1891) 577; Mahler, *Compt. rend.* 113 (1891) 774; *Contribut. à l'étude des combustibles*, Paris 1893; Louguinine, *Bestimmung der Verbrennungswärme*, Berlin 1897, S. 72; Eiloart, *Chem. News* 58 (1888) 284; *Zeitschrift f. anal. Chem.* 28 (1889) 624; vgl. ferner den der Berthelotschen Bombe im Prinzip ähnlichen Apparat von Hempel, *Ber. d. chem. Ges.* 30 (1897) 202 (loc. cit. dieses Kapitel).

²⁾ Berthelot, *Compt. rend.* 115 (1892) 201, hat die Beobachtung gemacht, daß bei nichtflüchtigen festen und flüssigen Verbindungen ein Sauerstoffüberschuß notwendig ist, während bei Gasen überschüssiger Sauerstoff hemmend wirkt.

³⁾ Siehe auch Kroecker, *Zeitschrift f. anal. Chem.* 44 (1905) 113.

Bombe im Wasserbad in Dampf übergeführt worden ist. Die Ermittlung des Stickstoffs kann auf volumetrischem Wege oder durch Bestimmung der gebildeten Salpetersäure erfolgen. Die Ermittlung ist jedoch infolge der Verunreinigung mit Sauerstoff mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft. Dagegen ist der Gehalt einer Substanz an Schwefel und Phosphor sehr leicht durch die Verbrennung in der kalorimetrischen Bombe unter Zusatz von etwas Naphtalin oder Kampfer zu ermitteln¹⁾. Bei Schwefelbestimmungen²⁾ gibt man von vornherein ca. 10 ccm Wasser in die Bombe. Die Fällung der gebildeten Schwefelsäure geschieht in der gewöhnlichen Weise durch Bariumchlorid, und die Phosphorsäure wird als Magnesiumpyrophosphat bestimmt. Die Resultate sind genau, da der Schwefel der organischen Substanz, wie unter anderem von Langbein³⁾ bei der Verbrennung des Saccharins gezeigt wurde, quantitativ in Schwefelsäure übergeführt wird Filiti⁴⁾, dessen Versuche sich besonders auf Petroleum beziehen, gibt der Berthelotschen Methode den Vorzug vor der Schwefelbestimmung nach Carius, weil das Verjagen der Salpetersäure vor der Fällung mit Chlorbarium wegfällt und weil größere Substanzmengen angewandt werden können. Um bei der Verbrennung schwefel- und stickstoffhaltiger Stoffe auch das gebildete Wasser bestimmen zu können, hat Rau⁵⁾ eine zweckmäßige Modifikation, bei welcher ein Zusatz von Soda in Anwendung kommt, empfohlen. Auch die Bestimmung des Halogens als Halogensilber erfolgt ohne Schwierigkeit in der kalorimetrischen Bombe. Bei Chlor und Brom wird ebenfalls Naphtalin oder Kampfer, sowie arsenigsaures Natrium, Natriumsulfid oder ein anderes Reduktionsmittel zugesetzt, um das in elementarer Form ausgeschiedene Halogen zu Halogenwasserstoff zu reduzieren. Beim Jod fungiert die schweflige Säure als Reduktionsmittel. Der entstandene

¹⁾ Vgl. Berthelot, André u. Matignon, Zeitschr. f. anal. Chem. 29 (1890) 694 aus Compt. rend. 111 (1890) 6.

²⁾ Siehe hieüber auch v. Konek-Norwall, Chem.-Ztg. 37 (1913) 1036. v. Konek hat sich ferner mit der Ansarbeitung einer quantitativen Methode zur Bestimmung von Selen in organischen Verbindungen mit Hilfe der kalorimetrischen Bombe befaßt und hierbei an Stelle der seit Berzelius vergeblich gesuchten Selenensäure SeO_3 bzw. H_2SeO_4 als Verbrennungsprodukt die Verbindung Se_2O_3 erhalten [v. Konek, loc. cit. diese Fußnote und Vortrag, gehalten an der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte in Wien vom 21.—28. September 1913; Ref. in Chem.-Ztg. 37 (1913) 1168].

³⁾ Langbein, Zeitschr. f. anal. Chem. 35 (1896) 491; Zeitschr. f. off. Chem. (1897) 76.

⁴⁾ Filiti, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 21 (1898) 838.

⁵⁾ Rau, Zeitschr. f. anorg. Chem. (Classen-Festschrift) 81 (1913) 116.

Jodwasserstoff wird, ebenso wie Salzsäure und Biomwasserstoff, als Halogensilber gefällt. Für Chlor- und Brombestimmungen in organischen Substanzen hat Valeur¹⁾ noch eine andere Art in Vorschlag gebracht, wonach die halogenhaltige Verbindung in der kalorimetrischen Bombe in Gegenwart von Ammoniak verbrannt wird, welches den Zweck hat, die entstehenden Säuren in die entsprechenden Ammoniumsalze überzuführen. Für weitere Details muß auf die Originalliteratur verwiesen werden; dies um so mehr, als eine katalytische Beteiligung des Platins bei der Verbrennung hier nicht zweifellos feststeht; denn Mahler²⁾ wie auch Hempel³⁾ haben an Stelle der Platinfütterung die Stahlbombe mit Emaille ausgekleidet und mit Erfolg in dieser Form benutzt. Jedoch bemerkt Hempel (loc. cit.), daß man sich bei wissenschaftlichen Arbeiten „besser eines im Inneren verplattinierten Gefäßes bediene“.

Unter den verschiedenen Anwendungen, welche das Platin als Kontaksubstanz bei der Analyse organischer Verbindungen gefunden hat, kommt jedoch keiner eine solche Bedeutung zu, wie derjenigen, welche Dennstedt⁴⁾, im Anschluß an die Kopferschen Versuche, seiner „vereinfachten Elementaranalyse“ zugrunde gelegt hat. Als Sauerstoffüberträger benutzte dieser Forscher ursprünglich Platinschwamm, welchen er durch Glühen des Pyridindoppelsalzes herstellte. Eine Kontaktschicht von 6—8 cm Länge, welche ungefähr die Mitte des Rohres einnimmt und durch zwei Teklubrenner zur beginnenden Rotglut erhitzt wird, reicht zur Verbrennung vollständig aus. Die Substanz wird in einem Platin- oder Porzellanschiffchen in den leeren Raum hinter der Platinschicht geschoben. Nach der Verbrennung wägt man das Schiffchen zur Bestimmung von Aschenbestandteilen zurück.

Einer der großen Vorzüge der Dennstedtschen Methode ist der, daß sich in einer Analyse Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel und Halogen bestimmen lassen.

¹⁾ Valeur, *Compt. rend.* 129 (1899) 1265.

²⁾ Mahler, loc. cit. Fußnote 1, S. 368.

³⁾ Hempel, *Gasanalytische Methoden*, 1918, S. 377.

⁴⁾ Dennstedt, *Die Entwicklung der organischen Elementaranalyse*, Bd. 4 der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von Ahrens, Stuttgart 1899; *Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse*, Hamburg 1906; *Zeitschr. f. angew. Chem.* 10 (1897) 462, 17 (1904) 30, 18 (1905) 320, 1184, 1562, *Zeitschr. f. anal. Chem.* 40 (1901) 612, 41 (1902) 525, 42 (1903) 417, 45 (1906) 26, 46 (1907) 26; *Chem.-Ztg.* 28 (1904) 35, *Ber. d. chem. Ges.* 30 (1897) 1592, 38 (1905) 3730, 39 (1906) 1623, 40 (1907) 3677, 4300, 41 (1908) 600, 2778.

Ueber sein Verfahren in der ursprünglichen Form hat Dennstedt folgende Angaben gemacht: In das mit Platinschwamm beschickte Rohr werden zwei aus zusammengebogenem Silberblech hergestellte, gewogene Schiffchen¹⁾ einige Zentimeter entfernt vom Platin eingebracht, um das Halogen und den bis zur Schwefelsäure verbrannten Teil des Schwefels zu absorbieren. Die Absorption des nur bis zu schwefeligen Säure oxydierten Schwefels und des zu Stickstoffdioxid verbrannten Stickstoffs erfolgt durch zwei gewogene Porzellanschiffchen, die mit Bleisuperoxyd²⁾ gefüllt sind. Nachdem man auch diese Schiffchen in das Rohr eingeführt hat, wird dieses mit den gewöhnlichen Absorptionsapparaten verbunden und das Schiffchen mit der Analysesubstanz eingeschoben. Dann wird die Luft durch trockenen Sauerstoff verdrängt. Hierauf erhitzt man das Platin bei aufgelegtem Eisendach zum Gluhen, während die beiden Silberschiffchen durch einen ganz kleinen Teklubrenner mit Schlitz auf etwa 800° und die Bleisuperoxydschiffchen durch einen kleinen, niedrigen Biennier auf ca. 150°³⁾ erwärmt werden. Den Sauerstoffstrom reguliert man so, daß man die Blasen im Kaliapparat noch bequem zählen kann. Nun erhitzt man den hintersten Teil des Rohres durch eine Flamme, und sobald dasselbe beim Stopfen so heiß geworden ist, daß man es mit der Hand gerade noch berühren kann, zündet man einen weiteren Brenner an, den man sorgfältig der Substanz nähert, bis diese verkohlt ist. Sobald dieser Punkt eingetreten ist, wird der hintere Teil des Rohres mit dem zum Zusammenhalten der Wärme dienenden Eisendach bedeckt, die Flammenhöhe vermehrt und der Brenner allmählich vorwärtsgeschoben. Nach beendigter Verbrennung muß, wie bei der gewöhnlichen Elementaranalyse, Luft durch den Apparat geleitet werden, während man zugleich die Flammen löscht. Aus dem Gewicht des Chlorkalziumrohres und des Kaliapparates wird in der bekannten Weise der Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt berechnet. Die Gewichtszunahme der Silberschiffchen⁴⁾, die wiederum in ihren Wägegäßen gewogen werden, ergibt nach Dennstedt absolut genau die Halogenmenge.

Ist außer den genannten Elementen und Sauerstoff noch Stickstoff in der zu untersuchenden Substanz enthalten, so erfahren die Bleisuperoxydschiffchen eine Gewichtszunahme, die nur von dem gebildeten Stickstoffdioxid herrührt und der Gesamtmenge des Stickstoffs entspricht.

¹⁾ Die Schiffchen werden in Wägegäßen mit zwei kleinen Glasfüßen gewogen.

²⁾ Das Bleisuperoxyd wurde zuerst von Henry, Journ. Pharm. Chim. 20, 59, bei der Verbrennung schwefelhaltiger Substanzen als Absorptionsmittel angewandt und Warren, Zeitschr. f. anal. Chem. 5 (1866) 169, benutzte diese Absorption zur quantitativen Schwefelbestimmung. Die Verwendung von Bleisuperoxyd, um Stickoxyde bei der Verbrennung zurückzuhalten, ist Kopfer (loc. cit.) zu verdanken. Dennstedt u. Haßler, Zeitschr. f. anal. Chem. 42 (1903) 417, haben bestätigt, daß das Bleisuperoxyd für schweflige Säure und Stickstoffdioxid, sowie für Chlor und Brom ein brauchbares Absorptionsmittel ist. In der Folge haben sich jedoch Modifikationen in der Anwendung der Absorptionsmittel als notwendig herausgestellt. Das Schiffchen für die Bestimmung von Schwefel wird mit Platinquarz, der mit Bleisuperoxyd imprägniert ist, beschickt.

³⁾ Man muß das Rohr oben noch mit der Hand berühren können.

⁴⁾ Das Halogen wird fast ganz durch das erste Schiffchen absorbiert.

Enthält die Substanz Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Schwefel, aber weder Halogen noch Stickstoff, so erfahren die Silberschiffchen sowohl als die Bleisuperoxydschiffchen eine Gewichtszunahme, erstere infolge der Absorption der gebildeten Schwefelsäure¹⁾, letztere durch den unvollständig verbrannten Rest des Schwefels in Form von schwefliger Säure²⁾. Der gefundene Schwefelgehalt stimmt so gut wie theoretisch mit dem berechneten überein. Ist außer Schwefel noch Stickstoff in dem Analysenmaterial vorhanden, so rührt die Gewichtszunahme des Bleisuperoxydschiffchens teils von schwefliger Säure, teils von Stickstoffdioxid her. In diesem Fall muß das Schiffchen nach erfolgter Wägung mit 83%igem Alkohol, in welchem Bleisulfat unlöslich ist, extrahiert werden. Der alkoholische Auszug wird auf 100 cem aufgefüllt und ein aliquoter Teil eingedampft. Die erhaltene Bleimtratriquantität ergibt, auf die Gesamtmenge umgerechnet, die Stickstoffdioxidmenge. Nach Abzug derselben von der Gewichtszunahme der Bleisuperoxydschiffchen restiert das durch schweflige Säure allein verursachte Mehrgewicht der Schiffchen.

Sind Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel und Halogen nebeneinander vorhanden, so rührt die Gewichtszunahme der Silberschiffchen teils von der Silbersulfatbildung, teils von der Halogensilberbildung her, während die Gewichtszunahme der Bleisuperoxydschiffchen nur durch schweflige Säure bedingt ist. Es kommt also darauf an, das vom Silber aufgenommene Halogen vom Schwefel zu trennen. Dennstedt bewerkstelligt dies dadurch, daß er die vorsichtig herausgenommenen und gewogenen Silberschiffchen in engen, verkorkten Reagensgläsern mit sehr verdünnter Schwefelsäure und Zinkkaliumlösung mehrere Stunden stehen läßt. Silbersulfat und Halogensilber gehen dabei in Lösung. Die Lösung wird filtriert, mit den Waschwässern vereinigt, mittels Salzsäure angesäuert und nach dem Wegkochen der Blausäure vom ausgeschiedenen Halogensilber filtriert. Im Filtrat wird die Schwefelsäure als Bariumsulfat gefällt und daraus die Schwefelmenge berechnet. Diese Menge, vermehrt um die als schweflige Säure berechnete Gewichtszunahme der Bleisuperoxydschiffchen, ergibt genau die in der Substanz enthaltene Schwefelquantität. Das exakte Gewicht des Halogens erhält man, wenn man von der Gewichtszunahme der Silberschiffchen die von diesen absorbierte Schwefelmenge, als SO_2 , berechnet, abzieht.

Ist endlich außer den vorhin genannten Elementen noch Stickstoff zugegen, so enthalten die Bleisuperoxydschiffchen nach der Verbrennung schweflige Säure sowohl als Stickstoffdioxid. Man extrahiert dabei, wie schon vorhin erwähnt wurde, mit 83%igem Alkohol, füllt auf 100 Teile auf, dampft einen Teil ein, rechnet das gefundene Bleimtriat als Stickstoffdioxid auf die Gesamtmenge um und subtrahiert von der Gewichtszunahme der Bleisuperoxydschiffchen. Das übrige bleibende Mehrgewicht des Schiffchens fällt auf Rechnung des Schwefeldioxyds.

In der Folge hat Dennstedt sein Verfahren unablässig verbessert³⁾.

Wichtig ist vor allem die heute vornehmlich in Betracht kommende Schnellmethode, bei welcher das dreiteilige, poröse Schiffchen

¹⁾ Die Gewichtszunahme ist als SO_4 zu berechnen.

²⁾ Die Gewichtszunahme ist als SO_2 zu berechnen.

³⁾ Die heute gebräuchlichen Apparate zur Verbrennung nach Dennstedt liefern die Firmen Dittmar & Vieh in Hamburg und Desaga in Heidelberg.

aus unglasiertem Porzellan mit der Substanz nicht direkt in das Brennungsrohr gebracht wird, sondern in ein engeres Einsatzrohr aus schwer schmelzbarem Glas. Das Einsatzrohr ist in drei Formen in Gebrauch. Es kann beiderseits offen (Fig. 9), oder hinten geschlossen sein (Fig. 10), oder in der Anordnung für doppelte Sauerstoffzuführung verwendet werden, bei welcher der Sauerstoff in einen starken

Fig. 9.

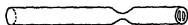
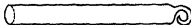


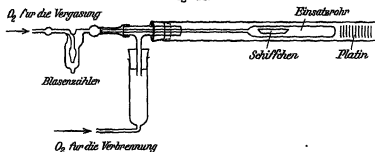
Fig. 10.



und einen schwachen Strom geteilt wird, wovon der erstere der Verbrennung dient, während der letztere über die Substanz streicht und die entstehenden Gase mit sich führt. Es läßt sich durch diese Anordnung die Vergasung der Substanz und ihre Verbrennung in bequemer und sicherer Weise regulieren¹⁾. Die Einrichtung erläutert die folgende Abbildung (Fig. 11)

Der Sauerstoff für das innere Rohr wird durch den Blasenähler zugeführt. Ein Gummischlauch stellt zwischen dem Blasenähler und

Fig. 11.



dem das Kapillarrohr umgebenden T-Stück, welches an das Brennungsrohr angeschlossen ist, die Verbindung her. Durch das senkrechte Ansatzrohr des T-Stücks tritt die Hauptquantität des Sauerstoffs ein, nachdem dieser noch ein kleines Chlorkalziumrohr passiert hat, und geht am Einsatzrohr vorbei direkt zur Kontaktschicht. Das Chlorkalziumrohr ist, ebenso wie der Blasenähler, durch einen langen Gummischlauch mit einem gewöhnlichen Trockenapparat für den Analysensauerstoff verbunden. Die doppelte Sauerstoffzuführung hat gegenüber den anderen den großen Vorteil, daß sie für sämtliche Substanzen geeignet ist, während sich das hinten geschlossene

¹⁾ Siehe z. B. Dennstedt, Zeitschr. f. angew. Chem. 19 (1906) 517.

Einsatzrohr hauptsächlich für leichtflüchtige Stoffe¹⁾ und das beiderseits offene Einsatzrohr nur für solche Körper eignet, die sich allmählich, unter Abscheidung von viel und schwer verbrennlicher Kohle zersetzen. Das bei sehr flüchtigen Substanzen bis 17 cm lange Einsatzrohr wird bis an das glühende Platin herangeschoben, dessen lebhaftes Aufglühen oder das Auftreten einer kleinen Flamme am Ende des Einsatzrohrs²⁾ als Kriterium für den richtigen Verlauf der Verbrennung gilt. Um die plötzliche Vergasung von Substanzen zu verhindern, wird das Schiffchen auf einen schmalen Streifen von unglasiertem Ton gestellt, welcher die von den Wänden herabfließende Substanz aufsaugt, so daß dieselbe nicht direkt mit der heißen Wandung des Rohrs in Berührung kommt.

Auch die Kontaktschicht hat zweckmäßige Verbesserungen erfahren. An Stelle des Kopferschen Platinasbestes und des von Dennstedt selbst verwendeten Platinschwamms und Platinquarzes wird heute von diesen Forschern ein Streifen dünnen Platinblechs benutzt, über dessen ganzer Länge durch aufgeschobene Streifen von Platinblech ein sechseckiger Stern gebildet ist, der das gesamte Lumen des Rohrs ausfüllt³⁾. Das Platinblech besitzt vor anderen Präparaten, vor allem Asbest, den Vorzug, daß es bei schwefelhaltigen Substanzen nicht durch Zurückhaltung nennenswerter Mengen Schwefelsäure die Analyse stört. Um sich zu versichern, daß die Verbrennung vollständig ist, wird eine Palladiumchlorürlösung vorgelegt, welche eine unvollkommene Oxydation durch Schwärzung zu erkennen gibt.

Auch zur Bestimmung gleichzeitig anwesenden Stickstoffs hat Dennstedt unter Benutzung der doppelten Sauerstoffzuleitung sein früher angegebene Verfahren passend abgeändert⁴⁾. Um den Stickstoff der Luft zu verdrängen, läßt man vor Beginn des Versuchs 1—1½ Stunden Sauerstoff⁵⁾ durch den ganzen Apparat streichen, der

¹⁾ Bei sehr leichtflüchtigen Stoffen (Siedepunkt unter 80°) ist das hinten geschlossene Einsatzrohr demjenigen für doppelte Sauerstoffzuführung vorzuziehen.

²⁾ Die Flamme soll gar nicht oder nur sehr wenig aus dem Inneren des Einsatzrohrs heraustraten. Wird die Flamme durch unvorsichtiges Erhitzen zu hoch, so muß man den hinteren Brenner und das Dach sofort entfernen und den Sauerstoffstrom verstärken.

³⁾ Die Kontaktsterne, welche Heinen in den Handel bringt, besitzen ein Gewicht von 2—8 g.

⁴⁾ Dennstedt, Ber. d. chem. Ges. 41 (1908) 2778.

⁵⁾ Den Sauerstoff entnimmt Dennstedt nicht dem Gasometer, sondern entwickelt ihn durch Erhitzen einer mit Kaliumpermanganat gefüllten Röhre, mit welcher das Verbrennungsrohr mit doppelter Sauerstoffzuführung unter Zwischen-

außer den Absorptionsgefäßen für Wasser und Kohlensäure (und an diese anschließend ein Rückschlagventil zur Verhinderung eines Zurücksteigens von Flüssigkeit) ein Palladiumchlorürfläschchen und einen Erlenmeyerkolben als Absorptionsgefäß für den Sauerstoff aufweist. Als Sauerstoff absorbierendes Agens bedient sich Dennstedt einer Lösung von Kupferchlortur in Salzsäure, in welche Flüssigkeit Kupferdrahtnetzrollen eingestellt werden. Die Sauerstoffabsorption ist eine sehr rasche. Die Wirksamkeit wird nicht geringer, solange metallisches Kupfer zugegen ist, da sich das durch den absorbierten Sauerstoff gebildete Kupferchlorid in Berührung mit dem Kupfer immer wieder zu Chlortur regeneriert. Zur ersten Füllung wird Kupfersulfat und viel Salzsäure genommen und durch Erwärmen die Umsetzung mit dem Kupfer zu Kupfersalz beschleunigt. Die Gegenwart einer gewissen Quantität von Schwefelsäure vermag die Geschwindigkeit der Sauerstoffabsorption zu vermehren. Die Verbrennung geschieht nach der weiter unten angegebenen Vorschrift, die für alle Körper Gültigkeit besitzt. Sobald die Verbrennung beendet ist, wird ein kräftiger Sauerstoffstrom durch den Apparat geschickt, um allen Stickstoff in das Absorptionsgefäß zu treiben. Zur vollständigen Absorption des Sauerstoffs läßt man bis zum folgenden Morgen stehen und drückt hierauf den Stickstoff zur Ablesung in eine Hempelsche Bürette. Da ein Teil des Stickstoffs durch die zur Schwefelabsorption vorgelegten Bleisuperoxydschiffchen zurückgehalten wird, so muß das Bleisuperoxyd in der früher beschriebenen Weise mit 33%igem Alkohol ausgezogen und das Filtrat eingedampft werden. Der aus dem Gewicht des Bleintratrückstands berechnete Stickstoff wird dem als Gas gefundenen hinzugezählt. Die Bestimmung des Schwefels erfolgt nach der weiter oben besprochenen Methode in dem mit Alkohol ausgezogenen Bleisuperoxyd. Für die Halogen- und Aschenbestimmung ist dem früher Gesagten ebenfalls nichts Neues beizufügen. Dennstedt empfiehlt die Methode besonders für Platindoppelsalze, Silbersalze usw., bei welchen man sich gewöhnlich mit der Bestimmung des Metalls zufrieden gibt, während nach dem vorliegenden Verfahren sämtliche Bestandteile in einer Operation ermittelt werden können.

Selbst über das Gebiet der organischen Elementaranalyse hinaus hat das Dennstedtsche Verfahren Boden gewonnen, da Heczko¹⁾

schaltung eines kleinen Schwefelsaurefläschchens und eines Natronkalk Chlorcalcium-Rohres verbunden ist. Um den Sauerstoffstrom passend regulieren zu können, muß außerdem für ein Sauerstoffreservoir gesorgt sein.

¹⁾ Heczko, Zeitschr. f. anal. Chem. 50 (1911) 448.

dasselbe als die schnellste und sicherste Methode zur Schwefelbestimmung in Pyriten befunden hat. Die Schwefelsäure wird durch zwei mit trockener Soda beschickte Schiffchen absorbiert. Dem Uebelstand, daß hierbei große Mengen Alkalisalze in die Flüssigkeit hineingelangen, von denen ein Anteil bei der Ausfällung der Schwefelsäure mittels Chlorbarium vom Bariumsulfat eingeschlossen werden kann, ist Heczko¹⁾ durch die Bestimmung der Schwefelsäure mit Benzidinchlorid nach dem Verfahren von Raschig begegnet. Weitere Verbesserungen hat Dittrich²⁾ eingeführt. So empfiehlt der letztgenannte Forscher zur Verbrennung nicht ein undurchsichtiges Quarzrohr wie Heczko, sondern ein aus geschmolzenem Bergkristall³⁾ hergestelltes, 30 cm langes und 12 mm weites Rohr, das die Verfolgung der Verbrennung gestattet. Die Sauerstoffzuführung erfolgt durch ein eingeschliffenes Röhrenstück aus Quarz. Das andere Ende des Rohres ist auf eine Länge von 7 cm konisch ausgezogen und hierauf ein knieförmig gebogenes Quarzrohr, das die Verbindung mit den Absorptionsapparaten für die Verbrennungsprodukte herstellt, aufgeschliffen. Zur Absorption dienen ein Zehnkugelhohr, das mit Bromwasser und außerdem (in der ersten großen Kugel) mit 2 ccm reinem Brom zur Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure beschickt ist, ein an das Zehnkugelhohr anschließendes Peligotrohr, das ebenfalls mit sulfatfreiem Bromwasser gefüllt wird und eine reine Natronlauge enthaltendes Volhardsches Kdlbchen, das zur Absorption übergerissener Bromdämpfe dient sowie zur Kontrolle, ob Spuren von Schwefelsäure bis hierher übergegangen sind. Im Gegensatz zu der Versuchsanordnung von Heczko erfolgt also hier die Absorption außerhalb des Verbrennungsrohres und der gesamte Schwefel gelangt als Bariumsulfat zur Bestimmung. Wichtig ist, daß das Mineral in feingepulvertem Zustand zur Verbrennung gelangt. Ganz besonders wichtig ist dies bei der Analyse schwer zersetzbarer Sulfide, wie der Zinkblende, zu deren Aufnahme Dittrich ein längeres Schiffchen (12 cm) zur Erreichung einer möglichst großen Oberfläche in Vorschlag gebracht hat. Auch Zähne lassen sich nach Hempel⁴⁾ glatt im Elementarrohr verbrennen, wobei der Schicht der feingepulverten Zähne eine 5 cm lange Rolle eines dichtmaschigen Platindrahtnetzes und eine 10 cm

¹⁾ Heczko, Zeitschr. f. anal. Chem. 51 (1912) 1

²⁾ Dittrich, Zeitschr. f. anorg. Chem. 83 (1913) 27

³⁾ Glasröhren sind weniger geeignet, da sie Schwefelsäure zurückhalten.

⁴⁾ Hempel, Gasanalytische Methoden, 4. Aufl., Braunschweig 1918, S. 389 ff.

lange Schicht von erbsengroßen Marmorstückchen zum Zurückhalten von verdampftem Fluorkalzium oder Fluornatrium vorgelagert wird.

Obschon es nach den überaus zahlreichen, sehr günstigen Analysenergebnissen, welche vor allem Dennstedt, zum Teil in Gemeinschaft mit Haßler und Klünder, erhalten hat¹⁾, unzweifelhaft feststeht, daß für den mit der Handhabung der neuen Methode Vertrauten dieselbe an Sicherheit nichts zu wünschen übrig läßt, sind doch von verschiedenen Seiten Schwierigkeiten und Fehlerquellen hervorgehoben worden, welche der Einbürgerung des Dennstedtschen Verfahrens im Wege stehen. So hebt zwar Holde²⁾ die außerordentliche Oekonomie des Dennstedtofens hervor, „da man mit 2—3 Brennern auf einem ganz primitiven Eisengestell bei vielen Substanzen die ganze Verbrennung in 25 Minuten ausführt,“ — er bemerkt jedoch regelmäßige Fehleranalysen bei der Verbrennung gewisser Körper, wie Benzol, Zimtsäure und Anthrachinon³⁾. Auch hat er das von Dennstedt angegebene Aufglühen der Kontaktschicht (Platinquarz) nicht beobachten können und vermißt das rechtzeitige Eintreten einer Schwärzung der Palladiumchlortrlösung bei unvollständiger Verbrennung. Dennstedt⁴⁾ macht in seiner Entgegnung auf die möglichen Fehlerquellen aufmerksam und bemerkt, daß der häufigste Fehler in einer zu schnellen Vergasung bestehe, und daß man, um dies zu vermeiden, die Vergasung auf den gegebenen Sauerstoffstrom von ca. 60 ccm in der Minute einstellen müsse und nicht umgekehrt. Da die Menge des zur Verbrennung erforderlichen Sauerstoffs mit dem Molekulargewicht der Kohlenstoffverbindungen wächst, so muß die Vergasung mit steigendem Molekulargewicht langsamer werden. Des weiteren ist zu berücksichtigen, daß die Eisenschiene, in der die Verbrennungsröhre liegt, längs der Kontaktschicht hellrot glüht, und daß das Rohr nicht hohl liegt, da es bei schwer zersetzlichen Substanzen vorkommen kann, daß sie unverbrannt über das Platin streichen, wenn dieses nicht hoch genug erhitzt wird. Auch leicht siedende Stoffe

¹⁾ Doch fehlt es auch von anderer Seite durchaus nicht an Nachprüfungen mit sehr günstigem Resultat. Siehe z. B. Zelenter, Programm der Oberrealschule, Innsbruck 1908; Ref. im Chem. Zentralbl. 1908 II, 635.

²⁾ Holde, Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 1620.

³⁾ Holde erklärt dies dadurch, daß die Kupferoxydschicht des gewöhnlichen Ofens einen für alle Substanzen ausreichenden Sauerstoffspeicher darstellt, während beim Dennstedtofen ein Sauerstoffreservoir, welches Unstimmigkeiten zwischen der Geschwindigkeit der Verbrennung und der Sauerstoffzufuhr ausgleicht, nicht vorhanden ist.

⁴⁾ Dennstedt, Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 1623.

können Fehlanalysen bedingen, wenn sie zur Bildung explosibler Gasgemische im vorderen Teile des Einsatzrohres neigen, durch deren Verpuffung die Kontaktsubstanz verschleudert und die Bleisuperoxydschiffchen umgeworfen werden können. Man vermeidet diese Fehlerquelle jedoch leicht, indem man durch Einschieben eines schwer schmelzbaren Glasstabes den vorderen Luftraum so weit verringert, daß nur noch 1 cm des Eisenrohres frei bleibt. Es empfiehlt sich hier einen zusammengerollten Platindraht einzulegen, welcher die an seinem Aufglühen zu erkennende Verbrennung möglichst im Inneren des Einsatzrohres vollzieht. Endlich ist darauf zu achten, daß die Bleisuperoxydschiffchen durch ein Flammenrohr mit ca. 20 Flämmchen auf ungefähr 320° erhitzt werden.

Wie Holde hat auch Baumert¹⁾ Fehlanalysen bei der Verbrennung nach Dennstedt beobachtet und zwar besonders bei halogenhaltigen Substanzen, die schwer verbrennbare Gase entwickeln.

Er glaubte, daß bessere Resultate erzielt würden bei Verwendung engerer Verbrennungsrohren und bei Ersatz des Platinquarzes durch Platinasbest, wenn halogenhaltige Substanzen zur Verbrennung gelangen, und durch Kupferoxydasbest, wenn es sich um halogenfreie Substanzen handelt. Das außerdem benutzte Bleisuperoxyd und molekulare Silber ersetzt er gleichfalls durch Bleisuperoxydasbest und Silberasbest.

Dennstedt²⁾ hat in seiner Erwiderung jedoch gezeigt, daß die Baumertsche Modifikation nach keiner Richtung hin vor seiner eigenen Ausführungsart Vorteile bietet. Wohl aber hat die Verwendung von Asbest vor allem den großen Nachteil, daß sie die gleichzeitige Bestimmung von Halogen und Schwefel ungemein erschwert, da der Asbest, wie schon früheren Forschern aufgefallen ist, Schwefelsäure zurückhält. Dies gilt für den gewöhnlichen Asbest ebensowohl wie für den mit Metallen oder Metalloxyden imprägnierten.

Die Behauptung von Jacobsen und Landesen³⁾, daß erst das Platin dem Asbest die Fähigkeit gebe, die Schwefelsäure zurückzuhalten, während dem reinen Asbest und dem mit Palladium imprägnierten eine solche Eigentümlichkeit nicht zukomme, hat Dennstedt⁴⁾ als irrtümlich zurückgewiesen. Die von Jacobsen und Landesen auf die vermeintliche Ueberlegenheit des Palladiumasbestes gegrün-

¹⁾ Baumert, Ber. d. chem. Ges. 40 (1907) 3475.

²⁾ Dennstedt, Ber. d. chem. Ges. 40 (1907) 4800.

³⁾ Jacobsen u. Landesen, Ber. d. chem. Ges. 40 (1907) 3217

⁴⁾ Dennstedt, Ber. d. chem. Ges. 40 (1907) 3677.

dete Methode der Elementaranalyse scheint daher wenig Aussicht zu haben, mit dem Dennstedtschen Verfahren konkurrieren zu können. Auch die Verwendung eines Kontaktsternes aus Palladium an Stelle eines solchen aus Platin bzw. einer Palladiumlocke, wie sie Dennstedt¹⁾ für das Platin in Form eines aufgerollten Blechs von 7 cm Länge und 1,5 cm Breite vorgeschlagen hatte, kommt praktisch nicht in Frage; denn, obschon das Palladium katalytisch dem Platin gleichwertig ist, zeigte Dennstedt in seiner Entwicklungsgeschichte der organischen Elementaranalyse²⁾, daß das Palladium außer dem Nachteil, mit der Zeit brüchig zu werden und zu zerfallen, beim Glühen und nachherigen Erkalten im Sauerstoffstrom einen graugrünen Ueberzug erhält, wodurch man bei der Verbrennung im unsicheren ist, ob sich Kohlenstoff auf dem Blech niedergeschlagen hat³⁾.

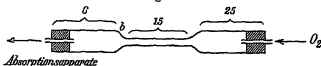
¹⁾ Dennstedt, Eine Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse, Hamburg 1906; Chem.-Ztg. 28 (1904) 86.

²⁾ Derselbe, Stuttgart 1899, S. 100, 103.

³⁾ Der Vollständigkeit wegen möge immerhin das Wichtigste über die Art und Weise gesagt sein, wie Jacobsen und Landesen das Palladium für die Analyse organischer Substanzen in Anwendung gebracht haben. Als Verbrennungsrohr wird ein schwer schmelzbares Kaliglasrohr von 30–35 cm Länge und 1 cm Weite hergerichtet. Dasselbe wird ca. 6 cm vom einen Ende durch Zusammenfallenlassen und Ausziehen auf das halbe Kaliber verengt. Der 15 cm lange enge Teil wird nun mit Palladiumasbest gefüllt und durch einen kleinen durchbohrten Tonpfropfen bei b fixiert (Fig. 12).

Das Porzellanschiffchen befindet sich in dem 25 cm langen Stück. Die mit Asbest ausgelegte Eisenrinne, in welcher das verengte Stück ruht, wird durch einen

Fig. 12.



Tekluschlitzbrenner auf beginnender Rotglut erhalten. Vor der Analyse wird die Kontaktschicht erhitzt und Sauerstoff 10 Minuten lang hindurchgelaßt. Nach dem Abkühlen verbindet man mit dem mit reinem Sauerstoff gefüllten Absorptionsapparat, schiebt das Substanzschiffchen in das Rohr, stellt den Sauerstoffstrom auf 10–15 Blasen pro Sekunde (in den Wulffschen Flaschen) ein und erhitzt die Palladiumschicht sowie rascher oder langsamer das Schiffchen, das man je nach der größeren oder geringeren Flüchtigkeit der Substanz entfernter oder näher zu der Kontaktschicht hinschiebt. Ein zwischen die Substanz und die Palladiumschicht gelegtes Palladiumasbestlöckchen, welches keiner besonderen Erhitzung bedarf, gestattet durch sein schwaches Glühen den richtigen Verlauf der Vergasung zu kontrollieren. Sobald das Löckchen aufleuchtet, ist dies ein Zeichen dafür, daß die Verdampfung zu schnell erfolgt. Sobald keine Substanz und keine

Um wiederum zu den Fehlerquellen bei der Elementaranalyse nach Dennstedt zurückzukehren, so ist ferner Charitschkoff, wie früher schon Schützenberger¹⁾, auf die merkwürdige, von ihm als „chemische Anomalie“ bezeichnete Erscheinung gestoßen, daß man unter Umständen mehr als 100 % Kohlenstoff und Wasserstoff findet. Dennstedt²⁾ ist auch hier der Ursache des Phänomens auf den Grund gegangen und hat gezeigt, daß die sog. „chemische Anomalie“ darauf zurückzuführen ist, daß staubförmige Chlorkalziumpartikelchen in dem von der Verbrennungsröhre abgewandten Ansatzrohr des Chlorkalziumrohres liegen geblieben waren. Diese Partikelchen ziehen beim Aufbewahren Wasser aus der Luft an, und während der Verbrennung wird dieses durch den trockenen Sauerstoffstrom fortgeführt und im Natronkalkrohr deponiert. Aus dem gleichen Grunde kann ein feuchter Verbindungsschlauch zwischen Natronkalk- und Chlorkalziumrohr von Einfluß sein. Diese Fehlerquelle läßt sich, einmal erkannt, vermeiden.

Zu ganz unzureichenden Resultaten ist Hermann³⁾ bei seinen Versuchen über die Elementaranalyse nach Dennstedt gelangt. Unter anderem hat Hermann bei der Verbrennung von halogenhaltigen Körpern nur 6—19 % Chlor und 40—68 % Brom zur Absorption bringen können. Dennstedt⁴⁾ hat die Einwürfe als bedingt durch eine mangelhafte Arbeitsweise zurückgewiesen.

Um allen den von ihm selbst⁵⁾ und anderen hervorgehobenen

Kohle mehr wahrgenommen werden kann, fährt man noch 5 Minuten mit dem Erhitzen fort, worauf man die Flamme löscht, 10 Minuten lang im Sauerstoffstrom abkühlen läßt und die Absorptionsapparate zur Wagung bringt.

Gegen den Nutzen einer Verengerung des Verbrennungsrohres hat Dennstedt vor allem ins Feld geführt, daß beim Erhitzen der verengten Stelle in der Eisenschiene das Palladium für schwer verbrennliche Stoffe nicht heiß genug wird. Setzt man jedoch diesen Teil des Rohres ungeschützt der Flamme aus, so geht es bald zugrunde.

¹⁾ Schützenberger, Ber. d. chem. Ges. 15 (1882) 958.

²⁾ Dennstedt, Eine Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse, Hamburg 1906; Chem.-Ztg. 28 (1904) 35.

³⁾ Hermann, Zeitschr. f. anal. Chem. 44 (1905) 686, 45 (1906) 286.

⁴⁾ Dennstedt, Zeitschr. f. anal. Chem. 45 (1906) 26, 46 (1907) 26.

⁵⁾ So ist Dennstedt, Zeitschr. f. physiol. Chem. 52 (1907) 181, wie auch Erlandsen bei der Elementaranalyse phosphorhaltiger Eiweißkörper aufgefallen, daß die entstehende Phosphorsäure Kohlenstoff einschließt und damit der Verbrennung entzieht. Solange der Phosphorgehalt gering ist, vermögen die von Dennstedt empfohlenen porösen, unglasierten Porzellanschiffchen diese Wirkung der Phosphorsäure dadurch auszuschalten, daß sie die letztere aufsaugen,

Fehlerquellen sicher auszuweichen, hat sich Dennstedt veranlaßt gesehen, außer den schon weiter oben genannten Angaben eine für alle Substanzen taugliche Vorschrift¹⁾, die keine besondere Eintübing nötig macht, zu publizieren.

während der Kohlenstoff zurückbleibt. Betragt der Phosphorgehalt der Substanz dagegen mehr als einige Prozente, so ist eine besondere Behandlungsart dieser Körper erforderlich.

¹⁾ Gemäß dieser Vorschrift [Dennstedt, Ber. d. chem. Ges. 41 (1908) 600; siehe auch die Beschreibung von Dennstedts Verfahren in Weils, Die Methoden der organischen Elementaranalyse, Leipzig 1908] wird nach Einführung des Einsatzrohres mit dem Substanzschiffchen der innere Sauerstoffstrom auf zwei bis drei Bläschen pro Sekunde im kleinen Zähler eingestellt. Für den äußeren Sauerstoffstrom hat Dennstedt, Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 1624, eine solche Einstellung empfohlen, daß sich die Blasen im Trockenturm und in der Palladiumchloridlösung noch bequem zählen lassen. Bei zu lebhafter Vergasung muß der Sauerstoffstrom im Verlauf der Verbrennung vorübergehend verstärkt werden. Nun schiebt man den Brenner unter der Kontaktschicht langsam so weit zurück, daß das am Ausgang des Einsatzrohres befindliche Platin eben glüht, stellt das Dach so, daß es höchstens 1 cm über den Rand des Einsatzrohres ragt, und stellt hierauf die fast ganz aufgediehene Vergasungsflamme so weit hinter dem Schiffchen auf, daß nur die leichtflüchtigsten Stoffe eine beginnende Verdampfung zeigen. Sobald die ganze Kontaktschicht lebhaft glüht, schiebt man die Vergasungsflamme alle 3—4 Minuten um ca 1 cm vorwärts, bis die Substanz ins Schmelzen kommt oder sich zersetzt. Beobachtet man nun, daß die Kontaktmasse aufglüht und Wasser am anderen Rohrende auftritt, so wartet man $\frac{1}{4}$ Stunde ruhig den weiteren Verlauf ab. Hat die Verbrennung nach dieser Zeit keine wesentlichen Fortschritte gemacht, so wird die Verbrennungsflamme mit dem Dach 1—2 cm nach rückwärts geschoben und nach erneutem Warten der Vorgang wiederholt, bis die Verbrennung im dreiteiligen Schiffchen von vorn nach hinten fortschreitet. Sobald die Zersetzung nachläßt, rückt man wiederum Millimeter für Millimeter die Verbrennungsflamme und das Dach zurück, bis die Substanz völlig vergast, zersetzt oder verkohlt ist. Dabei muß jedoch beobachtet werden, daß man die Flamme nicht so weit verschiebt, daß das Platin am Ausgang des Einsatzrohres schwächer glüht. Wird ein lebhaftes, aber nicht sehr plötzlich auftretendes Aufglühen der Kontaktmasse beobachtet, so laßt man die Stellung der Brenner so lange unverändert, als dasselbe anhält. Tritt aber das Aufleuchten ganz plötzlich und sehr lebhaft ein, so müssen beide Brenner vom Schiffchen etwas entfernt werden. Nachdem sich die Verbrennung wieder gemäßigt hat, bringt man erst die Vergasungsflamme, dann die Verbrennungsflamme wieder auf ihren früheren Stand. Weiter vorwärts geht man mit dem Verbrennungsbrenner erst dann, wenn bei der äußersten Stellung der Verbrennungsflamme die Verbrennung nicht fortschreitet. Dann ist auch der Moment gekommen, um das hintere Dach aufzusetzen. Nachdem alle Substanz verschwunden oder verkohlt ist, verstärkt man den inneren Sauerstoffstrom und durchglüht das Rohr in der Richtung von hinten nach vorn.

Sobald man einige Sicherheit in der Verbrennung nach Dennstedt er-

Um kurz zu rekapitulieren, bestehen die Vorzüge des Dennstedtschen Verfahrens:

1. In der Ermöglichung einer gleichzeitigen Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff, Schwefel, Halogen und Asche.

2. In der Ersparnis von Gas und Verbrennungsröhren.

3. In der Zeitersparnis, wenigstens für den mit der Methode Vertrauten.

4. In der Verwendung einer dem Kupferoxyd überlegenen Kontaksubstanz.

Der letztgenannte Punkt ist zwar noch strittig. Einwandfrei

langt hat, kann das genannte Verfahren beschleunigt und je nach der zu analysierenden Substanz individualisiert werden.

Bei schwer verbrennlichen, insbesondere halogenhaltigen Verbindungen, welche eine sehr hohe Erhitzung der Kontaktschicht erfordern, ist es gut, ein kleines Stückchen Platinblech unter die Mündung des Einsatzrohres zu legen oder dasselbe mit einem mäßig dicken Diabt zu umwickeln, um ein Anschmelzen des Einsatzrohres an die Verbrennungsröhre zu verhindern. Weiter empfiehlt Dennstedt, jedes Chlorkalzium vor dem Füllen der Apparate in einem weiten, etwas abwärts geneigten Reagenzrohr vorsichtig über freier Flamme zu erhitzen, bis sich kein Wasser mehr im kalten Teile des Rohres kondensiert. Der Natronkalk zur Absorption der Kohlensäure verlangt dagegen umgekehrt eine Befuchtung mit Wasser. Falls sich nicht beim vorsichtigen Erhitzen einer Natronkalkprobe von 1 g über freier Flamme im kalten Teile des Reagenzglases reichlich Wasser niederschlägt, fügt man pro 20–80 g Natronkalk 1–2 ccm Wasser hinzu. Dieselbe Wassermenge wird dem Natronkalk zugesetzt, wenn seine Absorptionskraft versagt. Als Natronkalkapparat hat Dennstedt, Chem.-Ztg. 32 (1908) 77, neuerdings ein zylindrisches Gefäß von geringer Höhe mit flachem Boden und einer wenig gewölbten Decke vorgeschlagen.

Endlich hat Dennstedt hinsichtlich der Schwefelbestimmungen hervor gehoben, daß man Verbrennungsröhr, Einsatzrohr und Porzellanschiffchen nach erfolgter Verbrennung mit Wasser ausspülen und die Spülwässer mit dem alkalischen Extrakt der Bleisuperoxydschiffchen vermengen muß; auch ist das Schiffchen vor der erstmaligen Verwendung zur Schwefelbestimmung lange mit Salzsäure auszukochen, da unglaserte Porzellanschiffchen immer Spuren von Gips enthalten. Bei Berücksichtigung aller der angeführten Punkte liefert die Dennstedtsche Methode zweifellos richtige Resultate, es sei denn, daß es sich um abnorm schwer verbrennliche Körper handelt, bei denen nicht ganz ausgeschlossen ist, daß unzersetzte Substanz über das Platin hinweg destilliert. Dem könnte man aber durch eine entsprechende Verlängerung der maximal erhitzten Kontaktschicht Rechnung tragen, gerade so wie auch bei der gewöhnlichen Elementaranalyse mit Kupferoxyd eine solche Verlängerung bisweilen, wenn auch selten, notwendig ist (Ein derartiger Fall liegt z. B. beim Brasan vor, bei dessen Verbrennung im Bajonettrohr v. Kostanecký ein Ueberdestillieren von Substanz über die Kupferoxydschicht beobachten konnte.)

erwiesen ist von Dennstedt¹⁾ bei Versuchen über die Verbrennung von Methan durch Platin, Palladium und Kupferoxyd, daß die katalytische Fähigkeit der beiden untereinander gleichwertigen Edelmetalle diejenige des Kupferoxyds nicht unbedeutend übertrifft; es ist aber zugunsten des Kupferoxyds von Pregl²⁾ ins Feld geführt worden, daß es einen, auch bei Sauerstoffmangel für die Verbrennung ausreichenden Sauerstoffspeicher repräsentiert. Für den Fall einer ungentügenden Sauerstoffzufuhr ist dies richtig; denn das mit Sauerstoff beladene Platin vermag ohne Ersatz nicht so viel Sauerstoff abzugeben als Kupferoxyd. Bei vorschriftsmäßiger Verbrennung kann jedoch ein Manko an Sauerstoff beim Dennstedtverfahren höchstens vorübergehend eintreten und dann reicht der vom Platin aufgenommene Sauerstoff hin um dasselbe zu decken. Kupferoxydpulver dem Platin zuzusetzen, wie es v. Walther³⁾ vorschlägt, bietet daher bei der Dennstedtmethode für den eingeweihten auf diese Methode eingetübten Analytiker keine Vorteile. Dieser wird entschieden, sobald der Hang zum Althergebrachten einmal überwunden ist, danach trachten, unter allen Methoden diejenige auszuwählen, bei der es in seine Hand gegeben ist, ob er dieselbe durch persönliche Geschicklichkeit und Übung zu einer den übrigen Methoden überlegenen gestalten kann oder nicht. Während es nun bei der Verbrennung mit Kupferoxyd auch bei der denkbar größten Fertigkeit nicht möglich ist, die Nachteile, welche für die gleichzeitige Bestimmung von Halogen und Schwefel vorhanden sind, zu beseitigen oder stark herabsetzend auf die Entzündungstemperatur einzuwirken, ist das Platin frei von diesen Uebelständen. Bei niedrigerer Temperatur leistet es so viel wie das Kupferoxyd und bei Temperaturgleichheit ist die oxydative Wirkung des Platins entsprechend größer als die des Kupferoxyds.

Man könnte vielleicht einwenden, daß das Prinzip ein anderes und nicht miteinander vergleichbares sei, nach welchem diese beiden Stoffe ihren Einfluß ausüben und für die Elementaranalyse im Bajonettrohr trifft dies, einzeln betrachtet, für den Teil der Verbrennung zu, der sich nach Verbrauch des ursprünglich im Rohr noch vorhandenen Luftsauerstoffs bei geschlossenem Rohr vollzieht. Denn solange kein Sauerstoff zugeführt wird, zehrt die Substanz, nach den Gesetzen einer gewöhnlichen chemischen Reaktion, von dem Sauerstoff des

¹⁾ Dennstedt, Entwicklungsgeschichte der organischen Elementaranalyse, Stuttgart 1899.

²⁾ Pregl, Ber. d. chem. Ges. 38 (1905) 1434

³⁾ v. Walther, Pharm. Zentralb. 45 (1904) 490, 509.

Kupferoxyds. Sobald aber die Spitze abgebrochen und Sauerstoff zugeführt wird, regeneriert sich das Kupferoxyd aus dem reduzierten Kupfer, so daß nach beendeter Verbrennung die ursprünglich vorhandene wirksame Substanz, das Kupferoxyd, in demselben Zustand vorhanden ist wie vor der Verbrennung. Zum Unterschied von der Verbrennung im offenen Rohr, wo der wirksame Stoff in jedem Moment seinen ursprünglichen Charakter wieder erhält, repräsentiert der Verbrennungsvorgang im Bajonetrohr eine Zwischenreaktionskatalyse, deren Teilphasen zeitlich auseinandergehalten werden können. Im Prinzip stimmen jedoch die Verbrennungsvorgänge im offenen und geschlossenen Rohr miteinander überein.

Beim Vergleich zwischen dem Einfluß des Platins und demjenigen des Kupferoxyds stehen sich also Katalysator und Katalysator gegenüber. Beide beschleunigen die Verbrennung und beide verdanken diese beschleunigende Wirkung ihrer Fähigkeit, Sauerstoff zu übertragen, wobei viele Gründe dafür vorliegen, daß auch das blanke Platinmetall durch die intermediäre Bildung eines Oxydationsproduktes und zwar eines Platinperoxydes resp. Peroxydates in Funktion tritt¹⁾. Der Unterschied zwischen Platin und Kupferoxyd ist daher nur ein gradueller, kein prinzipieller, wie dies merkwürdigerweise Dennstedt²⁾ voraussetzt, wenn er sagt, daß Platin und Palladium mehr durch Beschleunigung der Reaktion und Erniedrigung der Entzündungstemperatur wirken, als durch Uebertragung von Sauerstoff, während demgegenüber das Kupferoxyd als Sauerstoffüberträger fungiere. Jedenfalls ist die Konstruierung eines Gegensatzes zwischen Sauerstoffüberträgern und Reaktionsbeschleunigern durch keine Tatsache im Bereich der Katalyse gestützt. Vielmehr wurde im „allgemeinen Teil“ (S. 49—52, 119—127, 222—229, 244—253) bereits auseinandergesetzt, daß die Sauerstoffüberträger eine selbständige Klasse von Reaktionsbeschleunigern darstellen, deren geschwindigkeitsvermehrender Einfluß mit der Eigenschaft der Sauerstoffübertragung ursächlich verknüpft ist, wie denn auch noch jüngst von Strachan³⁾ bei seinen Beobachtungen⁴⁾

¹⁾ Siehe den *Allg. Teil* in den Kapiteln. Die Theorien der Katalyse, S. 127 bis 132 und: Den katalytischen verwandte Erscheinungen, S. 264.

²⁾ Dennstedt, Journ. f. prakt. Chem. 73 (1906) 570.

³⁾ Strachan, Chem. News 103 (1911) 241.

⁴⁾ Völlig analoge Versuche, wie diejenigen von Strachan, sowie von Meunier, Compt. rend. 149 (1909) 924, 150 (1910) 781, 152 (1911) 194, haben jedoch schon vor bald 100 Jahren Schübler mit Kupfer, Fleischl mit Nickel- und Chladni mit Stahldraht mit positivem Resultate angestellt, wovon im *Allg. Teil*, S. 21, Fußnote 3—5 berichtet ist. Es ist dies nur eines jener zahlreichen

über Gasverbrennung in Berührung mit einem rotglühenden Kupferdraht oder mit Kupferoxydasbest¹⁾ die katalytische Wirkung des Metalls zu rasch aufeinanderfolgenden Oxydations-Reduktionsprozessen in Beziehung gebracht worden ist.

Das im vorigen über das Kupferoxyd als Katalysator Ausgeführte gilt natürlich in gleicher Weise für die verschiedenen Formen, in welchen es zur Anwendung kommt. Außer der traditionellen Anwendungsart haben Lippmann und Fleißner²⁾ Kupferoxydasbest für die Verbrennung im Kupferschen Ofen vorgeschlagen und Lippmann³⁾ hat Dennstedt gegenüber an den Vorzügen desselben bis zur Stunde festgehalten. Kupferoxydasbest hat ferner Pregl⁴⁾ bei der Elementaranalyse in dem von ihm konstruierten automatischen Verbrennungsöfen benutzt, während Marek⁵⁾ als Sauerstoffüberträger eine 4—5 cm lange, oxydierte, auf Rotglut erhitze Kupferdrahtnetzrolle⁶⁾ empfiehlt, deren Durchmesser 2 mm weniger beträgt als der Durchmesser der Verbrennungsröhre. Die Kupferoxydspirale wird mit so viel Asbestwolle umwickelt⁷⁾, bis sie im Verbrennungsrohr festsitzt, das statt auf einem Ofen in einem Verbrennungsgestell ruht.

Beispiele, das den Wert und die Notwendigkeit historischer Forschung im Gebiet der Katalyse illustriert.

¹⁾ Eisenoxyd verhält sich ähnlich, wie dies außer der alten Ohladnischen Beobachtung (siehe die vorige Fußnote) Sabatier, *Compt. rend.* 148 (1909) 26, sowie Strachan (*loc. cit.*) konstatiert haben, welche letztere daher vor zu heißen Flammen bei den Sicherheitslampen warnt.

²⁾ Lippmann u. Fleißner, *Monatsh. f. Chem.* 7 (1886) 8.

³⁾ Lippmann, *Chem.-Ztg.* 29 (1905) 487.

⁴⁾ Pregl, *Ber. d. chem. Ges.* 38 (1905) 1484. Es sei an dieser Stelle auch erwähnt, daß es Pregl, Vortrag, gehalten an der Versammlung deutscher Naturforscher und Ärzte in Wien, 21—28. September 1913; *Ref. in Chem. Ztg.* 37 (1913) 1287, gelungen ist, die organische Elementaranalyse (Mikroanalyse), wie auch die Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann für sehr kleine Substanzmengen auszubilden. Auch hat er den nachteiligen Einfluß des Kautschuks auf die Resultate der Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung bei der organischen Elementaranalyse festgestellt und gezeigt, daß auch diese Fehlerquelle vollständig durch „künstliches Altern“ des Kautschuks vermeiden läßt (siehe ebenda auch weitere Verbesserungen bei der Verbrennung sowie bei der Stickstoff-, Halogen- und Schwefelbestimmung organischer Körper).

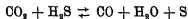
⁵⁾ Marek, *Journ. f. prakt. Chem.* 73 (1906) 359, 74 (1906) 237.

⁶⁾ Schon eine 2 cm lange Kupferoxydschicht soll nach Marek meist zur Verbrennung hinreichend sein. 1908 hat auch schon Dennstedt hervorgehoben, daß man bei richtiger Einstellung des Sauerstoffstromes mit einer ganz geringen Quantität Kupferoxyd auskommt.

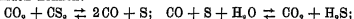
⁷⁾ Vor allem an den Enden.

Die Geschwindigkeit des Sauerstoffstromes beträgt 30—35 ccm pro Minute.

Diesen Erörterungen über die Elementaranalyse mittels Platinmetallen und Kupferoxyd sei noch hinzugefügt, daß R. Meyer und Schuster¹⁾ auf eine wichtige Fehlerquelle bei dieser Operation²⁾ hingewiesen haben. Sie fanden, daß schwefelhaltige Gase und Dämpfe in Berührung mit der erhitzten Beschickung (Platinquarz, Kupferoxyd, Kupferdrahtnetz)³⁾ der Verbrennungsröhre eine pyrogene Umsetzung des abgespaltenen Schwefelwasserstoffs oder Schwefelkohlenstoffs mit der gebildeten Kohlensäure erleiden, indem sich beim Schwefelwasserstoff die Reaktion:



abspielt, während beim Schwefelkohlenstoff die folgenden Reaktionen stattfinden können:



Obschon im letzteren Fall die Rückbildung der Kohlensäure durch die Reaktion des gebildeten Kohlenoxyds mit Schwefel und Wasser nach der zweiten Gleichung häufiger ist als die Reaktion nach den anderen Gleichungen, so vermag doch hier wie bei der Umsetzung des Schwefelwasserstoffs Kohlenoxyd unverbrannt überzugehen, und zwar wird man dies um so eher gewartigen müssen, je länger die primär bei der Verbrennung gebildeten Gase mit der Kontaktmasse in Berührung stehen, besonders wenn die letztere stark überhitzt wird. Die gerade bei schwefelhaltigen Körpern häufig vorkommenden Fehlanalysen bei allzulange ausgedehnter Verbrennung⁴⁾ dürften außer in der Graphitbildung in Vorgängen der erwähnten Art ihre Ursache besitzen. Auch bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas ist ja bei schwefelhaltigen Körpern ein Entweichen von Kohlenoxyd zu be-

¹⁾ R. Meyer u. Schuster, *Bei. d. chem. Ges.* 44 (1911) 1931.

²⁾ Mit den flaglichen Prozessen muß ferner bei der trockenen Destillation der Steinkohle gerechnet werden.

³⁾ Bismut zeigt das gleiche Verhalten.

⁴⁾ Bei der Verbrennung im offenen Rohr sorgt der von Anfang an zugeleitete Sauerstoff für eine rasche Fortführung der Verbrennungsprodukte, so daß hier die Verhältnisse für die pyrogene Umsetzung nicht so günstig liegen wie bei der Verbrennung nach der alten Methode im Bajonettrohr, wo den Verbrennungsgasen Muße zu unerwünschten, durch die katalytische Wirkung der heißen Kontaktmasse beschleunigten Nebenreaktionen geboten ist. Auch in dieser Hinsicht stellt daher die Dennstedtsche Schnellverbrennung einen weiteren großen Fortschritt dar.

fürchten, wie dies lange vor der Arbeit von R. Meyer und Schuster schon V. Meyer und Stadler¹⁾ für schwefelhaltige, aus R-SH und Diazobenzolkörpern dargestellte Öle gezeigt haben.

So folgenschwer diese unvollständigen Verbrennungen für die Elementaranalyse sind, so kann doch in anderen Fällen eine pyrogene Zersetzung, die nicht bis zu den Endprodukten CO_2 und H_2O geht, der analytischen Chemie dadurch wichtige Dienste leisten, daß sie durch die Bildung charakteristischer Umsetzungsprodukte den Nachweis bestimmter Stoffe ermöglicht. Aus Reaktionen, wie der Umwandlung von Dipenten oder Limonen in Isopren oder des Tetramethyldiketozyklobutans in Dimethylketon, welche Staudinger und Klever²⁾ mittels einer glühenden Platinspirale durchgeführt haben, sowie der von Aloy und Brustier³⁾ bei 230–350° bewerkstelligten Umwandlung des Borneols in Kampfer (die bei 300° sogar quantitativ erfolgt)⁴⁾ vermag daher nicht allein die Technik Nutzen zu ziehen.

Die analytische Anwendung der Aktivierung durch Platinmetalle und deren Salze.

Die Losungsbegünstigung, die das Platin bei der Legierung mit anderen Metallen verursacht, wird zu verschiedenen Zwecken benutzt. Schulze⁵⁾ hat hierauf eine Bestimmungsmethode von Nitraten und Nitriten gegründet, welche in den wesentlichen Zügen übereinstimmt mit einem später beschriebenen Verfahren von Vernon Harcourt. An Stelle der von letzterem benutzten Mischung von Zink und Eisen⁶⁾, bedient sich Schulze des platiniierten Zinks. Platinisiertes Eisen ist dann weiter von Ulsch⁷⁾ vorgeschlagen worden, um eine Flüssigkeit auf ihren Säuregehalt hin zu untersuchen. Man bringt das platiniierte Eisen im Ueberschuß in die fragliche Lösung und mißt den sich entwickelnden Wasserstoff. Bei Schwefelsäure, Salzsäure, Phosphorsäure, Essigsäure, Oxalsäure, Milchsäure sind nach

¹⁾ Viktor Meyer u. Stadler, Ber. d. chem. Ges. 17 (1884) 1576, 2075.

²⁾ Staudinger u. Klever, Ber. d. chem. Ges. 44 (1911) 2212.

³⁾ Aloy u. Brustier, Bull. Soc. Chim. de France [4] 9 (1911) 788.

⁴⁾ Ueber 420° setzt die Bildung von Terpenen ein.

⁵⁾ Schulze, Chem. Zentralbl. 6 (1861) Nr. 53.

⁶⁾ Griffin, Griffins chemical Recreations, S. 231, welcher die dem Harcourt'schen Verfahren zugrunde liegenden Beobachtungen gemacht hat, fand schon, daß man an Stelle des Eisens auch Platin, Kupfer oder Zinn verwenden kann, die Wirkung dieser Metalle ist jedoch nicht so kräftig wie die des Eisens.

⁷⁾ Ulsch, Chem.-Ztg. 23 (1899) 624, 658.

Ulsch die Resultate gut, während bei Weinsäure und Zitronensäure die langsame, mehrere Stunden in Anspruch nehmende Wasserstoffentwicklung der Anwendung der Methode hinderlich ist. Zudem wird nicht allein der Karboxylwasserstoff, sondern auch der Hydroxylwasserstoff durch Eisen ersetzt. Die Ausführung ist der an anderer Stelle in diesem Kapitel angegebenen Salpetersäurebestimmungsmethode des nämlichen Autors analog.

Zur Anregung der Wasserstoffentwicklung bei der Arsenprobe nach Marsk, welche die Verwendung von chemisch reinem Zink erfordert, hat Gautier¹⁾ den Zusatz von Platinchlorid²⁾ empfohlen. Er zieht das Platinchlorid dem von Mai und Hurt³⁾ sowie von Lockemann⁴⁾ und von Bishop⁵⁾ ebenfalls mit Erfolg benutzten Kupfersulfat vor, weil das Kupfersulfat fast immer arsenhaltig sein soll und weil eine

¹⁾ Gautier, Ann. Chim. anal. appl. [3] 9, 384; Bull. Soc. Chim. Paris [8] 35 (1906) 207

²⁾ Die nämliche Lösungsbegünstigung zeigt das Platinchlorid auch beim Aluminium [das für sich allein gegenüber verdünnter Schwefelsäure relativ indifferent ist, Ditte, Compt. rend. 110 (1890) 578], wie das Platin auch die Reaktionsfähigkeit der übrigen Metalle in anderer Hinsicht zu steigern vermag. So wird die Oxydationsfähigkeit des Eisens durch Spuren beigemengten Platins, das am stärksten wirkt, wenn es bei der Reduktion des Eisens zugesetzt wird, wie auch durch andere Beimengungen sehr erheblich gesteigert, eine Wirkung, die teils als eine Schädigung, wie bei der von Lambert u. J. C. Thomson, Journ. Chem. Soc. London 97 (1910) 2426, neuerdings studierten Beschleunigung des Rostens des Eisens in Wasser durch Platin, teils als eine Förderung, wie bei der Herstellung pyrophorer Massen mittels Platinlegierungen erscheint, siehe das D.R.P. Kl. 78 f, Nr. 237 683 a vom 30. September 1908 des Luzium-Werkes, elektrochemische Metallindustrie Berlin. Weitere Beispiele im Kapitel: Physikalische Faktoren in der Katalyse, *Allg. Teil*, S. 441, 446. Die Aktivierung ist jedoch keine gegenseitige. Vielmehr (siehe im folgenden negative Metallkatalysen, S. 533), wenigstens bei dem dem Platin so nahestehenden Palladium nach Paal u. Kail, Ber. d. chem. Ges. 44 (1911) 1013, die Aktivität [geprüft mittels des von Paal u. Gerum, Ebenda 41 (1908) 818, verwendeten mit einer Gasburette verbundenen Schüttelrohres] herabgesetzt, wenn das Palladium auf Aluminium, Eisen, Kupfer, Zink, Zinn, Silber und Blei niedergeschlagen wird, während Magnesium, Nickel und Kobalt einflußlos sind. Zum Teil sind es die nämlichen Metalle, die sich nach Baskerville u. Stevenson, Journ. Amer. Chem. Soc. 33 (1911) 1104, bei der Oxydation des Mohrschen Salzes (Ferrosammoniumsulfat) und des $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ als indifferent erwiesen haben, während auch hier platinierter Asbest beschleunigt, und zwar stark in alkalischer, schwach in saurer und neutraler Lösung.

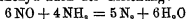
³⁾ Mai u. Hurt, Zeitsch. f. anal. Chem. 43 (1904) 557.

⁴⁾ Lockemann, Zeitsch. f. angew. Chem. 18 (1905) 416, 19 (1906) 1362.

⁵⁾ Bishop, Journ. Amer. Chem. Soc. 28 (1906) 178.

beträchtliche Menge Arsen zurückgehalten wird, wenn die Kupferlösung mit der arsenhaltigen Flüssigkeit zusammenkommt. Nach Mai und Hurt läßt sich der Mangel der Methode jedoch dadurch vermeiden, daß man das Zink vor dem Einbringen in den Apparat verkupfert¹⁾, und die Kupferlösung sorgfältig abwäscht. Nach diesen Autoren bestehen übrigens ähnliche Schwierigkeiten auch für die Verwendung des Platinchlorids, welches sie als einen Aktivator von geringerer Wirksamkeit betrachten, da sie mit Platinchlorid nur 0,001 mg Arsen, beim verkupferten Zink dagegen noch 0,0001 mg nachweisen konnten. Wie Gautier, so gibt demgegenüber auch Zoltan de Vamossy²⁾, der als Aktivatoren Platinchlorid und Kupfersulfat als gleichwertig betrachtet, dem ersteren den Vorzug, da es rascher wirkt als das letztere, während Mai³⁾ gerade in der langsameren, gleichmäßigeren Wirkung einen Vorzug gegenüber dem Platinchlorid sieht. Bei diesen einander entgegenstehenden Literaturangaben kann man sich wohl kaum des Eindrucks erwehren, daß in der Beurteilung, welche die genannten Katalysatoren von verschiedener Seite gefunden haben, eine individuelle Note hineinspielt, die von dem Maß der Gewöhnung, des einzelnen Forschers an den einen oder anderen Katalysator abhängen dürfte.

Zur Entwicklung eines regelmäßigen Stickoxydstromes aus Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) haben Gregory Baxter und Hickey⁴⁾ ebenfalls das Platin als Aktivator, und zwar von Eisen oder Kupfer benutzt. Den Stickoxydstrom führen sie durch eine mit starkem Ammoniak⁵⁾ gefüllte Flasche in eine im Verbrennungssofen erhitzte, schwer schmelzbare Glasröhre, die mit einer 20 cm langen Kupferdrahtnetzrolle oder mit platinierter Asbest beschickt ist, wodurch Ammoniak und Stickoxyd nach der Gleichung:



miteinander reagieren⁶⁾.

¹⁾ Die Verkupferung erfolgt in der Weise, daß man je 1,2—1,8 g Zink in einer Porzellanschale mit einer Kupferlösung übergießt, die in 200 ccm Wasser einen Teil wiederholt kristallisiertes Kupfersulfat enthält. Nachdem das Zink etwa eine Minute lang mit der Lösung umgeschüttelt worden ist, wird es herausgenommen, mit Wasser gründlich abgespült, auf Fießpapier getrocknet und in einem verschlossenen Gefäß aufbewahrt.

²⁾ Zoltan de Vamossy, Bull. Soc. Chim. Paris [8] 35 (1906) 24.

³⁾ Mai, Zeitschr. f. angew. Chem. 19 (1906) 1864.

⁴⁾ Gregory Baxter u. Hickey, Amer. Chem. Journ. 33 (1905) 800.

⁵⁾ Das spezifische Gewicht des Ammoniaks soll nicht mehr als 0,92 betragen.

⁶⁾ Ueber die Vereinigung eines Ueberschusses von Wasserstoff mit Stickoxyd durch Platinschwamm siehe Wright, Chem. Soc. 3 (1881) 357.

Auf eine weitere hierhergehörige analytische Anwendbarkeit des Platins ist endlich Rusting¹⁾ gestoßen. Nach ihm soll der Zusatz von 2 Tropfen einer 5%igen Platinchloridlösung die Nylandersche Zuckerreaktion verschärfen. Es handelt sich offenbar hier um eine Beeinflussung von derselben Art, wie sie Verfasserin gemeinsam mit Dr. Elisabeth Belencki in Nachprüfung der Angaben von Bechhold über die Hemmungswirkung des Quecksilbers gegenüber dieser Reaktion²⁾ bei Gegenwart verschiedener Metalle im Harn und gegenüber den meisten Reduktionsproben des Traubenzuckers konstatieren konnte.

Die analytische Anwendung der Silberkatalyse.

Schon im vorigen wurde vereinzelt auf die analytische Verwendung des Silbers hingewiesen, z. B. anlässlich der Veraschung organischer Substanzen.

Das Silber als Aktivator und die Verwendung dieser Eigenschaft in der chemischen Analyse

Der lösungsbegünstigende Einfluß des Silbers ist besonders nutzbar gemacht worden, da dieses Metall in hohem Grade die Fähigkeit besitzt, seine eigene Löslichkeit anderen, schwerlöslichen Metallen, wie dem Platin, mitzuteilen. Schon im *allgemeinen Teil* (S. 30, 284 bis 286) wurde diese „induzierte Löslichkeit“ (Liebig, Keßler) und unter anderem die von Winkler und Ohl gefundene Tatsache betont, daß die Löslichkeit des legierten Platins in Salpetersäure annähernd im umgekehrten Verhältnis zum Platingehalt der Legierung steht. Analytisch ist zuerst von Nilson W. Perry³⁾ eine Trennungsmethode des Platins von Gold, Iridium und Osmium auf die Tatsache gegründet worden, daß das Platin nach Perrys Annahme in Salpetersäure löslich ist, wenn es mit seinem 12fachen Gewicht Silber legiert wird, daß sich Gold in Königswasser löst und Osmium sowohl als Iridium in allen Säuren unlöslich sind.

Die Probe wird in der Weise ausgeführt, daß man 200 mg Platinlegierung und 100 mg reines Silber hinzufügt, resp. so viel Silber, als zum vollständigen Abtreiben notwendig ist (ungefähr dreimal so viel, als Gold in der Legierung vorhanden ist). Nun wird die Beschickung gewogen, in Blei gewickelt und

¹⁾ Rusting, Pharm. Weekblad 44 (1907) 1178.

²⁾ Siehe hierüber unter den negativen Katalysen in diesem Kapitel.

³⁾ Nilson W. Perry, Engineering and Mining Journ. New York, 11. Januar 1879; Berg- u. Hüttenm.-Ztg., Ref. 38 (1879) 372; Chem. News 39 (1879) 89.

abgetrieben. (Das Abtreiben hat bis kurz vor dem Eintritt des „Blicks“ bei mäßiger Temperatur zu erfolgen. Hierauf wird die Kupelle in den heißesten Teil des Ofens gebracht.) Die in der Legierung vorhandenen unedlen Metalle werden durch den Verlust bestimmt, der bei dieser Operation stattfindet. Der resultierende Metallkling wird flach gehämmert, gegläht, dann ausgewalzt, wieder gegläht, in Röllchenform gebracht und wie bei der Goldprobe einige Minuten in einer Kochflasche mit konzentrierter Schwefelsäure gekocht. Der Rückstand wird gewaschen, gegläht und gewogen. Der durch diese Behandlung bedingte Verlust bestimmt die Silbermenge, welche in der Legierung enthalten war, vermehrt um die Silberquantität, die zum Abtreiben hinzugesetzt werden mußte. Danach wird der Rückstand mit einer dessen Platingehalt um das 12fache übersteigenden Silbermenge zusammengeschmolzen, die Legierung dünn ausgewalzt und wie vorhin in Röllchenform gebracht. (Sowohl ein zu geringer, wie ein zu großer Silberzusatz ist nach Perry zu vermeiden; ein zu geringer wegen unvollständiger Lösung des Platins, ein zu großer, weil das Platin zu fein zerteilt ist und infolgedessen in der Flüssigkeit schwabt, so daß beim Waschen Verluste stattfinden können.) Das Röllchen wird erst mit heißer Salpetersäure vom spez. Gew. 1,16, dann mit solcher vom spez. Gew. 1,26 behandelt. Der Gold, Iridium und Osmium enthaltende Rückstand wird wiederum gewaschen, gegläht und gewogen. Die Gewichts Differenz ergibt den Platingehalt. Zum Schluß wird die übriggebliebene Mischung von Gold, Iridium und Osmium mit Königswasser behandelt, wodurch das Gold in Lösung geht. Seine Menge wird durch den Gewichtsverlust gegeben. Die ganze Probe dauert 2 3/4 Stunden.

Gegen die Verwendung von konzentrierter Schwefelsäure bei obiger Methode hat sich Steinmann, Schweiz. Wochenschr. f. Chem u. Pharm 49 (1911) 441, 458, ausgesprochen, da der selbe Einfluß, den das Silber auf die Löslichkeit des Platins in Salpetersäure ausübt, auch bei der Behandlung des legierten Platins mit konzentrierter Schwefelsäure in Kraft tritt, so daß sich also das Silber gegenüber dem Platin gerade umgekehrt wie gegenüber dem Eisen verhält. Steinmann vermeidet diese Fehlerquelle, die trotz einer Kontrolle mit bekannten Platinquantitäten und entsprechender Korrektur unrichtige Resultate veranlaßt, einfach durch Anwendung einer verdünnten Schwefelsäure. Nach seiner Arbeitsweise werden 250 mgr der Platinlegierung mit so viel Silber, als dem 5fachen Platingewicht, und so viel Kupfer, als dem gleichen Platingewicht entspricht, angewandt und bei möglichst hoher Temperatur mit Blei abgetrieben. Das Korn, welches man 3—5 Minuten im Schmelzen hält, wird ohne zu glühen zu einer Dicke von höchstens 0,2 mm ausgewalzt und mit verdünnter Schwefelsäure (auf 100 Volumen konzentrierte H_2SO_4 , 22 Volumen destilliertes Wasser) 1/4 Stunde lang gekocht, wobei die Temperatur nicht höher als 240° steigen soll. Von der Schwefelsäure wird hierauf abdekantiert, die Operation 2mal mit frischer Säure in gleicher Weise wiederholt und das Platin gewogen.

Die von Perry angegebene Silberquantität ist von anderen Autoren in ganz entgegengesetztem Sinne abgeändert worden. Während d'Arcet¹⁾ nur dreimal so viel Silber zusetzt, als die Platin-

¹⁾ d'Arcet, Muspratts Chemie, Bd. 7, 4. Aufl., Braunschweig 1898 bis 1900, S. 274

Goldlegierung Platin enthält und van Riemsdijk¹⁾ der Ansicht ist, daß sich das Platin vollständig in Salpetersäure von 32° Baumé löse, wenn es nur zu 0,015 Teilen im Silber vorhanden ist, hält Miller²⁾ die 27fache Silbermenge noch für unzureichend zur völligen Lösung des Platins, und Spiller³⁾ gibt an, daß bei Platin-Silberlegierungen, die 0,25—12% Platin enthalten, selbst unter den günstigsten Bedingungen nicht mehr als 0,75—1,25% Platin in Lösung gehen. Rose⁴⁾ hat die Ansicht vertreten, daß bei silberreichen Platinlegierungen, die kein Gold enthalten, höchstens 10% Platin gelöst werden, während in Gegenwart von Gold die Löslichkeit des Platins beträchtlich größer ist. v. d. Ropp⁵⁾ sieht die Ursache für diese widerspruchsvollen Angaben in der ungleichen Arbeitsweise. Nach ihm wird das Platin nie völlig gelöst; aber die Löslichkeit ist zweifellos größer, als sie von Rose, Spiller und auch Winkler angenommen wird. Sehr wichtig ist, ob die Legierung als Korn oder als ausgewalztes Blech der lösenden Wirkung der Salpetersäure ausgesetzt wird.

Bei Platin-Gold-Silberlegierungen, aber nur bei diesen, bedingt ferner die Anwendung von Druckflaschen eine erhebliche Löslichkeitsvermehrung des Platins, die jedoch auch das Gold ein wenig in Mitleidenschaft zieht. Den größten Einfluß aber übt der Modus der Salpetersäureeinwirkung aus, nämlich der Umstand, ob die Legierung unmittelbar mit der Salpetersäure erhitzt wird, oder erst nach einer längeren Vorbehandlung mit der Salpetersäure bei niedriger Temperatur. In diesem letzteren Falle bildet sich ein schwarzer Rückstand, der die in Salpetersäure für sich allein lösliche Platinverbindung repräsentiert, welche durch die Vermittlung des Silbers entstanden ist.

v. d. Ropp hat nun die Bedingungen aufgesucht, unter denen möglichst viel Platin in die lösliche Verbindung umgewandelt wird; zugleich sucht er den Rest auf andere Weise in Lösung zu bringen. Dank den Bemühungen dieses Forschers ist es denn auch gelungen, das Platin aus allen Platin-Silberlegierungen herauszulösen, wenn der Platingehalt nicht mehr als 21% beträgt. Zur Herstellung der Legierung hat v. d. Ropp eine genau gewogene Platin- bzw. Goldmenge mit so viel Silber auf Kohle vor dem Lötrohr zusammengeschmolzen, daß

¹⁾ van Riemsdijk, Ber. d. chem. Ges., Ref. 16 (1888) 387; Rec. trav. chim. Pays-Bas 1 (1882) 188. Orig. in Mededeel. Labor. Rijks Munt Nr. 5 (1882).

²⁾ Miller, The school of mines, Quarterly 17, 28, 32.

³⁾ Spiller, Chem.-Ztg. 21 (1897) 474.

⁴⁾ Rose, Handb. d. anal. Chem., I, 6. Aufl. 1867, S. 389, II, 1871, S. 226.

⁵⁾ v. d. Ropp, Inaug.-Dissert., Berlin 1900.

das Gewicht ungefähr $\frac{1}{2}$ g beträgt. Die Silbermenge ergibt sich aus dem Unterschied des Gewichtes der Legierung und des Platins. Nur die hochprozentigen Legierungen werden als Blech, die übrigen dagegen als Korn angewendet und bei einem Plattingehalt unter 15 %¹⁾ in einem Becherglas $\frac{1}{2}$ Stunde mit 25 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,17 bei 70–80° C bis zur völligen Zersetzung digeriert. Nach dem Erkalten dekantiert man die Flüssigkeit durch ein Filter, wiederholt die Behandlung des Rückstands nochmals mit frischer Salpetersäure, bis die zum Schluß farblose Salpetersäure keine Silberreaktion mehr gibt. Nun wird der Rückstand mit kaltem Wasser übergossen und wie auch das Filter mit kaltem Wasser vollständig ausgewaschen; dann wird der Rückstand mit sehr verdünnter Salzsäure²⁾ auf 60° C erwärmt. Hierbei und während des Auswaschens mit dieser Säure sowie dem Nachwaschen mit Wasser löst sich ein Teil des Rückstands mit dunkelbrauner Farbe. Danach wird der Rückstand mit stark verdünnter schwefliger Säure bei 60° behandelt und gründlich nachgewaschen. Bei dieser Operation wird wiederum ein Teil gelöst, und dasselbe ist der Fall bei der danach folgenden Behandlung des Rückstands mit verdünntem, kaltem Ammoniak und dem Nachwaschen mit Wasser. Der letzte ungelöste Rest kann hierauf durch Wiederholen der sämtlichen Operationen völlig in Lösung gebracht werden³⁾. Ist Gold zugegen, so bildet sich viel mehr der in Salpetersäure löslichen Platinverbindung.

Auf die soeben beschriebene Behandlung hat nun v. d. Ropp eine Trennungsmethode des Platins von Gold, Iridium, Rhodium, Ruthenium, Iridium und Osmium gegründet, die sich zur Platinbestimmung in Legierungen und Platinerzen eignet⁴⁾. Liegt ein Erz

¹⁾ Uebersteigt der Plattingehalt 15 %, so muß die Legierung mit stärkerer Salpetersäure und bei höherer Temperatur behandelt werden.

²⁾ Spez. Gew. 1,19 und das 15–20fache Volumen Wasser.

³⁾ Es bestehen noch andere Möglichkeiten, das Platin zu lösen.

⁴⁾ Nach v. d. Ropps Vorschrift werden 7 g einer Durchschnittspröbe des Erzes mit 11 g entbleibtem Blei und 8 g reinem, kristallisiertem Bleiglanz im gewöhnlichen Tiegel geschmolzen. Nach dem Zusatz von Borax erhitzt man bis zum Schmelzpunkt des Silbers, ruht mit einem Pfeifenstiel um und erhitzt, bis alle Platinkörnchen verschwunden sind. Dann setzt man 8 g Glatte bei verstärktem Feuer hinzu und läßt erkalten, sobald der Pfeifenstiel von der Schlacke angegriffen wird und keine Entwicklung von schwefliger Säure stattfindet. Der erkaltete Tiegel wird zerschlagen, die eisen- und bleihaltige Schlacke getrennt und der Regulus sorgfältig gereinigt. Hierauf erhitzt man das platinhaltige Blei in einer gewöhnlichen Kupelle im Muffelofen, bis das Platin, welches noch immer bleihaltig ist, zu einer blumenkohlähnlichen Masse erstarrt. Nun setzt man die

vor, so muß dasselbe erst aufgeschlössen werden, nach einer Methode, ähnlich dem Probiervverfahren von Deville und Debray¹⁾. Die Resultate der Methode von v. d. Ropp stimmen mit denjenigen überein, die man bei der Platinbestimmung auf nassem Wege erhält.

Die sauerstoffübertragende Wirkung des Silbers.

Die Bestimmung des Mangans in Eisen und Stahl. Einem Verfahren zur Bestimmung des Mangans in Eisen und Stahl — der Schnellbestimmung von Procter Smith²⁾ —, das nach Ledebur³⁾ „wegen seiner genauen und schnell zu erlangenden Ergebnisse zu den besten“ gehört, liegt wie der folgenden Methode und der weiterhin beschriebenen Bestimmung des Sauerstoffs in Persulfaten die Beobach-

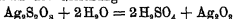
glühende Kupelle in ein Knallgasgebläse, wo das Blei durch überschüssigen Sauerstoff schnell oxydiert wird. Nachdem so der größte Teil des Bleis abgetrieben ist, wird die Probe abgehoben, in eine kleine Höhlung in einem Kalkstück gebracht und im Gebläse nach und nach stärker erhitzt. Zuletzt schmilzt man das Platin durch Diehen der Kupelle zu einem einzigen Korn zusammen. Die Oxydation des letzten Bleis darf nur allmählich unter vorsichtigem Erhitzen erfolgen. Zum Schluß wird die Platinprobe abgehoben, mit Salzsäure gereinigt und gewogen. Die oberste Schicht der Kalkkupelle wird abgelöst, das Pulver im Platintiegel in Salzsäure dekantiert, ausgewaschen, die Kieselsäure durch Kalilauge eliminiert und vorhandenes Platin zu der Hauptmenge gewogen. Die Trennung des Platins von den übrigen Metallen wird hierauf in der Weise ausgeführt, daß man mit 2—4mal so viel Silber zusammenschmilzt, als dem vermuteten Plattingehalt entspricht, und die geschmolzene Masse zur Oberflächenvergrößerung auf eine blanken Eisenplatte ausgießt. Die möglichst homogene Legierung wird dann in einer Porzellanschale mit Salpetersäure vom spez. Gew. 1,178 bei 70—80° zersetzt. Den Rückstand behandelt man mit verdünnter Salpetersäure, wäscht mit Wasser gründlich nach und laßt hierauf sukzessive Salzsäure, Wasser, schweflige Säure, Wasser, Ammoniak, Wasser usw. auf ihn einwirken. Findet keine weitere Lösung mehr statt, so wird der Rückstand filtriert, versacht und gewogen. Da noch immer Platin ungelöst geblieben ist, schmilzt man den Rückstand ein weiteres Mal mit der 5fachen Quantität Silber und wiederholt den ganzen Prozeß nochmals. Den nunmehr platinfreien Rückstand wägt man im selben Porzellantiegel und subtrahiert das Gewicht des Rückstandes vom Gewicht des rohen Platinkorns. Die Differenz ergibt die vorhandene Platinmenge, woraus sich der Prozentgehalt des Platins beim ursprünglich abgewogenen Probieregut berechnen läßt.

¹⁾ Deville u. Debray, Muspratts Chemie, 4. Aufl., 7, Braunschweig 1898 bis 1900, S. 265.

²⁾ Procter Smith, Chem. News 90 (1904) 237; siehe auch Ledebur, Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien, 9. Aufl., Braunschweig 1911, S. 114, 115, 116, 117.

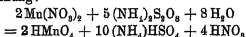
³⁾ Ledebur, Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien, 9. Aufl., Braunschweig 1911, S. 116.

tung zugrunde, daß man durch Zusatz von Silbersalz zu Persulfaten kräftigere Oxydationswirkungen erzielen kann als durch Persulfat für sich allein. Das wirksame Agens ist das Silberperoxyd, welches nach Marshall¹⁾ gemäß der Gleichung:

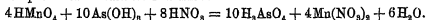


entsteht, wenn man Kalumpersulfat mit Silbernitrat zusammenbringt. Doch enthält der schwarze, wirksame, bei 110° explosiv zerfallende Niederschlag, wie er sich z. B. bei der Einwirkung von Kalumpersulfat auf Silbernitrat bildet, nach Marshall und Inglis sowie nach Austin²⁾ gemäß der obigen Gleichung außer Silberperoxyd Silberpersulfat und Wasser.

Wie man sich aber auch den Mechanismus der Silberwirkung denken mag³⁾, dieselbe läuft praktisch auf eine Beschleunigung der nach der Gleichung:



sich vollziehenden Oxydation des beim Lösen der manganhaltigen Probe gebildeten Manganosalzes zu Uebermangansäure⁴⁾ hinaus. Diese letztere wird dann mittels einer Lösung von arseniger Säure⁵⁾, deren Titer mit Hilfe eines Eisens von genau bekanntem Mangan-gehalt festgestellt worden ist, titriert, wobei die der folgenden Gleichung entsprechende Reaktion stattfindet:



Um nach Procter Smith den Mangan-gehalt einer Probe von Roheisen oder Stahl zu bestimmen, werden 0,2 g⁶⁾ der Probe in

¹⁾ Marshall, Journ. Chem. Soc. London 59 (1891) 771; Marshall u. Inglis, Proc. Royal Soc. Edinburgh 24 (1904) 88.

²⁾ Austin, Journ. Chem. Soc. London 99 (1911) 262

³⁾ Siehe die Ausführungen am Schluß des Abschnitts über die Silberkatalysen.

⁴⁾ Unter den Bedingungen der einfachen Oxydation mittels Ammoniumpersulfat nach dem dem nämlichen Zwecke dienenden, aber weniger einfachen und schnellen Verfahren von v. Knorre (siehe Ledebur, Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien, 9. Aufl., Braunschweig 1911, S. 87, 112) wird das Manganosalz in Mangandioxydhydrat $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ übergeführt unter Zwischenbildung des nun in der Kälte beständigen Manganpersulfats.

⁵⁾ 0,4 g feingepulvertes Arsenglas (reinstes As_2O_3) werden mit 1,5 g NaHCO_3 unter Erwärmen in Wasser gelöst und auf 1 Liter aufgefüllt. Für die Haltbarkeit der Lösung ist der Reinheitsgrad maßgebend. Insbesondere darf kein Schwefelarsen zugegen sein (siehe O. Winkler, Praktische Übungen in der Maßanalyse, 4. Aufl., Leipzig 1910).

⁶⁾ Bei der Analyse von Eisenmangan und Spiegeleisen darf nur der 10. Teil oder noch weniger eingewogen werden

10 ccm Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2, 10 ccm einer 0,01 Silbernitratlösung und 1 g festes Ammoniumpersulfat hinzugefügt und gelinde erwärmt, bis sich alles gelöst hat. Nach dem Abkühlen der Lösung wird dieselbe in einer Porzellanschale mit Arsenlösung¹⁾ titriert, bis die Rosafärbung in Mattgrün übergegangen ist. Nach der zur Stunde bestbewährtesten Arbeitsweise werden ebenfalls 0,2 g in einem Kochbecher in 15 ccm einer Mischung von $\frac{1}{3}$ konzentrierter Schwefelsäure und $\frac{2}{3}$ Wasser, die mit 3 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1,2) versetzt worden ist, unter Erwärmen gelöst²⁾. Der Lösung werden nun 10 ccm einer 5%igen Silbernitratlösung und danach 15 ccm einer 6%igen Ammoniumpersulfatlösung zugesetzt, bis zum Nachlassen der Gasentwicklung (ca. 1 Minute) erhitzt³⁾, abgekühlt, mit 50 ccm Wasser verdünnt und mit der Arsenigsäurelösung bis zum Auftreten einer rein grünen Färbung titriert.

Kann beim Arbeiten nach der angegebenen Vorschrift, sowie bei der Verwendung von festem Ammoniumpersulfat an Stelle der Lösung keine Rotfärbung des Reaktionsgemisches bei der Persulfatbehandlung beobachtet werden, so wird mit 20 ccm Wasser verdünnt, nochmals Ammoniumpersulfat zugesetzt und erhitzt. Rubricius⁴⁾ verwendet bei seiner Modifikation der Methode von Anfang an größere Verdünnungen⁵⁾, was jedoch, wie Ledebur⁶⁾ hervorhebt, den Nachteil mit sich bringt, daß die Dauer der Bestimmung in die Länge gezogen wird. Kunze⁷⁾ hat daher bei der von ihm in Vorschlag gebrachten Modifikation gerade auf die Verwendung konzentrierterer Lösungen abgestellt und ist bei möglichster Beschränkung der zur Lösung verwendeten Salpetersäure und der Durchführung der Oxydation bei mäßigem Erwärmen (50—60°) zu günstigen Ergebnissen gelangt. Um solche zu erhalten, ist jedoch nach Ledebur (loc. cit.) peinliche Einhaltung der von Kunze angegebenen Arbeitsbedingungen notwendig⁸⁾.

¹⁾ 5 g As_2O_3 + 15 g NaHCO_3 pro Liter

²⁾ Liegt graues Eisen zur Untersuchung vor, so muß danach der Graphit abfiltriert und gründlich ausgewaschen werden.

³⁾ Wird das Persulfat nicht oder nur unvollständig zerstört, so findet bei der nachfolgenden Titration mit arseniger Säure eine teilweise Rückoxydation des gebildeten Manganoosalzes statt, die einen Mehrverbrauch von arseniger Säure und damit einen zu hohen Wert für den Manganengehalt bedingt.

⁴⁾ Rubricius, Stahl u. Eisen (1905) 890.

⁵⁾ 250 ccm Flüssigkeit.

⁶⁾ Ledebur, loc. cit. S 116, Fußnote 2

⁷⁾ Kunze, Chem.-Ztg. 29 (1905) 1017.

⁸⁾ Bei der Verwendung so geringer Säuremengen kann sich ein Anteil des

Es hat daher Ledebur im Sinne seiner vorhin angeführten Vorschrift die Arbeitsweise von Kunze durch den Ersatz der Salpetersäure durch die salpetersäurehaltige Schwefelsäure ersetzt¹⁾, und Walters²⁾ führt die Lösung mit Schwefelsäure allein aus. Erwähnt sei ferner, daß Stehman³⁾, der den Ersatz des heute noch bei der kolorimetrischen Manganbestimmung im Eisen benutzten Bleioxyds durch Ammonpersulfat in Vorschlag gebracht hat, angibt, daß bei der nachfolgenden Titration mit Natriumarsenit eine Trübung des Silbersalzes eintritt, und er hat daher die Ausfällung des Silbers als Chlorsilber vor der Ausführung der Titration empfohlen. Walters⁴⁾ zeigte jedoch, daß man auch ohne die Eliminierung des Silbers bei der Titration der Uebermangansäure mit Arsenit richtige Werte erhält, wenn gut gekühlt und rasch titriert wird⁵⁾.

Auch bei der Oxydation des Chroms durch Persulfat äußert nach Marshall ein Zusatz von Silber Salz seine oxydationsbeschleunigende auf der nämlichen Basis beruhende Wirkung. Ibbotson und Howden⁶⁾ haben diese Silberkatalyse bei ihrer Methode zur Bestimmung des Chroms in Stahl benutzt⁷⁾ und Walters⁸⁾ bedient sich derselben katalytischen Wirkung zu dem nämlichen Zweck⁹⁾.

Mangans der Lösung entziehen Auch wird bei geringerer Erhitzung mehr Mangan gefunden als bei starkerer, wegen der Oxydation des bei der Arsenitkatalyse zur Manganoxydstufe reduzierten Mangans durch das unzerstörte Persulfat.

¹⁾ Siehe ferner über das Verfahren von Piocter Smith auch Wdowiszewski, Stahl u. Eisen 28 (1908) 1087.

²⁾ Walters, Journ. Amer. Chem. Soc. 25 (1903) 892; Chem. News 88 (1903) 241.

³⁾ Stehman, Journ. Amer. Chem. Soc. 24 (1902) 1206.

⁴⁾ Walters, loc. cit. Fußnote 8, diese Seite

⁵⁾ Bei langsamer Titration hat die Reaktion zwischen Silbernitrat und Persulfat ein Wiedererscheinen der Färbung zur Folge.

⁶⁾ Ibbotson u. Howden, Chem. News 90 (1904) 820.

⁷⁾ Nachdem das Chrom durch das Persulfat-Silbersalz vollständig oxydiert worden ist, wird Ammoniumazetat im Ueberschuß zugesetzt und die gebildete Chromsäure als Bleichromat gefällt. Nach sorgfältigem Auswaschen löst man den Niederschlag in Salpetersäure vom spez. Gew. 1,2, versetzt mit überschüssigem Ferrosulfat und titriert mit $\frac{1}{10}$ -normalem Kaliumpermanganat.

⁸⁾ Walters, Journ. Amer. Chem. Soc. 27 (1905) 1550.

⁹⁾ Walters löst 1,25 g der Probe unter Erwärmen in 85 ccm verdünnter Schwefelsäure (1:5). Hierauf oxydiert er das Eisen und beigemengte organische Stoffe durch Zusatz von etwas angefeuchtetem Ammoniumpersulfat, fügt nach dem Verdünnen auf 100 ccm 40 ccm einer Silbernitratlösung, welche 4 g AgNO_3 im Liter enthält, hinzu und danach 5—7 g Ammoniumpersulfat, kocht während 5 Minuten und füllt die Flüssigkeit nach dem Abkühlen auf 500 ccm auf. 100 ccm werden abgesehen und mit Natriumarsenitlösung (siehe Blair, Chemical Analysis

Häufig benutzt wird in der Praxis¹⁾ die Methode von Philips²⁾, bei welcher 2—5 g — je nach dem größeren oder geringeren Chromgehalt des zu untersuchenden Stahls — in 20—30 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst werden. Entwickelt sich kein Wasserstoff mehr, so fügt man 10 ccm Silbernitrat- und 100 ccm Ammoniumpersulfatlösung von der vorhin angegebenen Konzentration hinzu und kocht, nach dem eventuellen Verdünnen auf 150—200 ccm, kurze Zeit. Entsprechend den früheren Ausführungen geht hierbei alles in dem Stahl enthaltene Mangan in Uebermangansäure über, die sich durch ihre leichte Reduzierbarkeit auszeichnet. Die Reduktion wird durch Kochen mit 10 ccm Salzsäure bis zum Verschwinden des Ohlgeruchs durchgeführt, wodurch zugleich auch das Persulfat eine Zerstörung erleidet. Nach dem Abkühlen fügt man 10 ccm Ferrosulfatlösung³⁾ hinzu, schüttelt um, verdünnt nach dem Uebergießen der Flüssigkeit in eine Porzellanschale mit 1 Liter Wasser, fügt 25 ccm Manganphosphorsäurelösung⁴⁾ hinzu und titriert mit Kaliumpermanganat⁵⁾.

Die Bestimmung des Sauerstoffs in Persulfaten. Nach Kempf⁶⁾ kann die oxydationssteigernde Wirkung des Silbers gegenüber Persulfaten so eklatant sein, daß sie selbst in jenen, wenigstens scheinbaren Grenzfällen der Katalyse beobachtet werden kann, wo das Persulfat⁷⁾ für sich allein wirkungslos ist. Das reaktionsvermittelnd wirkende Silberperoxyd wird hier wie dort bei seiner sauerstoffübertragenden Wirkung als echter Katalysator beständig regeneriert, un-

of Iron, 5. Aufl. S. 121) titriert und so das Mangan bestimmt. Zu den restierenden 400 ccm setzt man überschüssige Ferrosulfatlösung (22,5 g Ferriammoniumsulfat + 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure im Liter) und titriert den Ueberschuß mit einer Kaliumpermanganatlösung, die 1,82 g des Salzes im Liter enthält, zurück. Die Anzahl Kubikzentimeter, die verbraucht worden sind, entsprechen dem Cr + Mn. Die Differenz beider Titrationen ergibt den Chromgehalt.

¹⁾ Bei Gegenwart von Wolfram kann das Verfahren wegen des zu hohen Ausfalls der Resultate nicht in Anwendung kommen, wohl aber die einfache Oxydation mit Ammoniumpersulfat nach v. Knorre, Stahl u. Eisen 27 (1907) 1251.

²⁾ M. Philips, Stahl u. Eisen 27 (1907) 1164; vgl. auch Ledebur, loc. cit. S. 140.

³⁾ 50 g kristallisiertes Eisenvitriol werden in einer Mischung von 250 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 750 ccm Wasser gelöst.

⁴⁾ 110 g kristallisiertes Mangansulfat ($\text{MnSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$) werden in 500 bis 600 ccm Wasser gelöst, 188 ccm Phosphorsäure (spez. Gew. 1,7) und 130 ccm konzentrierte Schwefelsäure zugesetzt und zu 1 Liter aufgefüllt.

⁵⁾ Ueber die Berechnung des Chroms siehe Ledebur, loc. cit. S. 55.

⁶⁾ Kempf, Ber. d. chem. Ges. 38 (1906) 8968.

⁷⁾ Die Angaben von Kempf beziehen sich auf Alkalipersulfat

abhängig davon, ob es sich um die im vorigen genannten Reaktionen, um die quantitativ verlaufende Oxydation der Ammoniumsalze zu Salpetersäure¹⁾, um die Oxydation des Chlorwasserstoffs zu Chlor, um die Umwandlung des Benzols in Benzochinon, des Toluols in Benzaldehyd und Benzoesäure²⁾, des Thymols in Dithymol³⁾ oder um die ebenfalls quantitative Verbrennung einer mit Schwefelsäure angesäuerten Oxalsäurelösung zu Kohlensäure und Wasser handelt. Die letztgenannte Reaktion hat Kempf zur quantitativen Bestimmung des Sauerstoffs in Persulfaten benutzt, indem er einen Oxalsäureüberschuß anwendet und nach der Reaktion mit dem Persulfat mit Kaliumpermanganat zurücktitriert⁴⁾. Die Resultate sind im Einklang mit den nach Treadwells Ferrosulfatmethode⁵⁾ und nach dem jodometrischen Verfahren von v. Baeyer und Villiger⁶⁾ erhaltenen Resultaten. Auch für sich allein vermag das Silber und zwar in Form des Metallpulvers Oxalsäure⁷⁾ zu oxydieren, wie denn überhaupt das Silber, besonders in seiner kolloidalen Form, beträchtliche oxydative Fähigkeiten besitzt. (Es katalysiert z. B. die Oxydation des Rohrzuckers⁸⁾ und des Pyrogallols⁹⁾ sowie die Terpentingajakreaktion¹⁰⁾, und in analytischer Hinsicht ist von besonderer Bedeutung die Rolle, welche die Silberspirale bei der Elementaranalyse spielt, worauf Waegner aufmerksam gemacht hat.)

Die katalytischen Spaltungen durch Silber.

Wie bei den Metallen der Platingruppe, so besteht wohl auch hier ein innerer Zusammenhang zwischen der sauerstoffübertragenden

¹⁾ Die Reaktion verläuft schon bei gewöhnlicher Temperatur.

²⁾ Austin, loc. cit. Toluol wird durch Kalumpersulfat allein nicht angegriffen.

³⁾ Henderson u. Boyd, Journ. Chem. Soc. London 99 (1911) 262.

⁴⁾ Die Methode wird folgendermaßen ausgeführt: Man gibt zu 0,2–0,3 g Alkalipersulfat 20–30 ccm einer $\frac{1}{10}$ -normalen Oxalsäurelösung und hierauf eine Lösung von 0,2 g Silbersulfat in 20 ccm 10%iger Schwefelsäure. Das Reaktionsgemisch wird etwa $\frac{1}{4}$ Stunde auf dem siedenden Wasserbad erhitzt und hierauf mit einer gegen Oxalsäure eingestellten, etwa $\frac{1}{10}$ -normalen Kaliumpermanganatlösung zurücktitriert.

⁵⁾ Treadwells Lehrb. 2 (1903) 437.

⁶⁾ v. Baeyer u. Villiger, Ber. d. chem. Ges. 34 (1901) 2769.

⁷⁾ Sulc, Zeitschr. f. phys. Chem. 28 (1899) 719.

⁸⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 21 (1896) 486, 33 (1900) 47.

⁹⁾ Schade, siehe die Bedeutung der Katalyse für die Medizin, Kiel 1907, S. 64.

¹⁰⁾ Schade, siehe die Bedeutung der Katalyse für die Medizin, Kiel 1907, S. 64.

und der -spaltenden Fähigkeit des Silbers. Die große Tendenz zur Bildung des die Sauerstoffübertragung vermittelnden Silberperoxyds würde das Metall in den Stand setzen, sich den notwendigen Sauerstoff durch Zerlegung sauerstoffreicher Moleküle anzueignen, wie dies bei den im folgenden angeführten Beispielen der Fall ist.

Die ozonzersetzende Wirkung des Silbers. Zunächst sei des stark katalytischen Einflusses gedacht, welchen dieses Metall, gleich dem Kupfer, Kobalt, Nickel, Chromoxyd, Mennige, Vanadinpentoxyd, Mangandioxyd, Titandioxyd, Thor-, Cer- und Uranoxyd, Wolframsäure und (in geringerem Grade) die Oxyde des Bariums, Kalziums, Quecksilbers, Molybdäns sowie Platin, Palladium und Ruthenium, auf die Zersetzung des Ozons auszuüben vermag. Bei der genannten Zersetzung, die in der Silberkatalyse des Ozons analytische Bedeutung für den Nachweis dieses Stoffes besitzt, hat sich die Kombination mit Eisen, welches letzteres als Ferrosulfat nach den bedeutungsvollen Untersuchungen von Jorissen und Reicher¹⁾ auch die Beschleunigung der Oxalsäureoxydation durch Manganosulfat zu verstärken und in Verbindung mit Kupfersulfat die im folgenden angeführte interessante Wirkungssteigerung zu geben vermag, als besonders wirkungskräftig erwiesen. Wie Manchot²⁾, der in verschiedenen schönen Arbeiten, zum Teil gemeinsam mit Kampschulte, festgestellt hat, unter welchen Bedingungen die Schwärzung des metallischen Silbers durch Ozon und die weitere katalytische Zerlegung des letzteren unter dem Einfluß des gebildeten Silberperoxyds stattfindet, konstatieren konnte, bewirkt schon das Abschmirgeln der Silberoberfläche einen momentanen Eintritt der Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur, eine Wirkung, die durch dem Schmirgelpapier entstammende Eisensparten³⁾ bedingt wird; ohne die Mitwirkung des Eisens oder eines anderen der genannten Metalle ist dagegen eine Temperatur von 24° erforderlich. Die Reaktion ist eindeutig und empfindlicher als der Ozonnachweis mittels alkoholischer Tetramethylbase. 100 ccm einer Lösung von 0,01%igem Ozon vermögen noch eine ziemlich

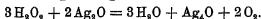
¹⁾ Jorissen u. Reicher, Vortrag gehalten am 7. flämischen Kongreß für Naturforschung und Medizin zu Gent, 27. September 1903, Sep. aus den „Handelingen“ des Kongresses; siehe ferner auch Dieselben, Zetschr. f. Farben- u. Textilchem. 2 (1903) Heft 8 u. 22.

²⁾ Manchot, Ber. d. chem. Ges. 39 (1906) 8510, 3515, 40 (1907) 2891, 42 (1908) 8948.

³⁾ Am wirksamsten ist Eisenoxyd.

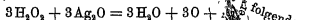
deutliche Schwärzung zu geben und die in der Flamme enthaltenen Ozonquantitäten reichen zu starker Schwärzung des katalysierenden Silbers hin¹⁾.

Die wasserstoffperoxydzersetzende Wirkung des Silbers. Der katalytische Einfluß des Silbers kann genau in derselben Weise zur Bestimmung des Wasserstoffperoxyds nutzbar gemacht werden, wie dies für das Platin in diesem Kapitel des näheren ausgeführt worden ist²⁾. Auch das Silberoxyd zersetzt Wasserstoffperoxyd. Nach Thénard³⁾ bildet sich bei der gasometrischen Bestimmung des Wasserstoffperoxyds mit Silberoxyd metallisches Silber, welches dann das Wasserstoffperoxyd weiterhin katalytisch zersetzt. Das Silberoxyd würde danach als „Pseudokatalysator“ fungieren. Die nämliche Ansicht haben v. Baeyer und Villiger⁴⁾ vertreten, während Riegler⁵⁾ die folgende Reaktionsgleichung annimmt⁶⁾:



Das Ag_4O würde sich weiter in Ag_2 und Ag_2O zersetzen. Nach Riegler stimmen die Resultate gut mit den bei der Kresnanalyse erhaltenen Werten überein.

Berthelot⁷⁾ nahm zuerst eine Reaktion an, worauf



Später äußerte er sich dahin, daß sich intern Ag_2O_3 bilde⁸⁾, eine Auffassung, die am besten mit den entwickelten übereinstimmt, wonach also die Wasserstoffbindung eine Folge des der Silberperoxydbildung zugeworbenen Sauerstoffbedürfnisses des metallischen Silbers wäre.

¹⁾ Der heißeste Teil der Flamme erwies sich als der geeignetste.

²⁾ Vgl. Birckenbach, Die Untersuchungsmethoden des Wasserstoffperoxyds, Bd. VII der Sammlung: Die chemische Analyse, Stuttgart 1909, S. 121.

³⁾ Thénard, Ann. Chim. Phys. [2] 9 (1818) 96

⁴⁾ v. Baeyer u. Villiger, Ber. d. chem. Ges. 34 (1901) 2769.

⁵⁾ Riegler, Bull. Roum. 4, Nr. 3 u. 4, zitiert nach Bull. Soc. Chim. Paris [8] 13 (1895) 1064.

⁶⁾ Nach der gewöhnlichen Ansicht findet die Reaktion statt:



⁷⁾ Berthelot, Ann. Chim. Phys. [7] 11 (1897) 217.

⁸⁾ Das Sesquioxid würde unter Sauerstoffentwicklung weiter zerfallen; v. Baeyer u. Villiger, loc. cit., haben sich gegen die Bildung eines Sesquioxids ausgesprochen.

dativen Wirkungen, welche das Silberperoxyd auszuüben vermag, ist die Vorgeschichte seiner Bildung ohne Belang. Jene Vorgänge, welche wie die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Indigo und die Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Aloin durch Silbernitrat eine Beschleunigung erfahren ¹⁾, sind daher den einfachen Sauerstoffübertragungen durch Silber, bei denen sich die Peroxydbildung auf Kosten des Sauerstoffs der Luft vollzieht, völlig an die Seite zu stellen. Bei den genannten Beispielen wie bei der vorhin eingehend besprochenen Verstärkung des oxydativen Einflusses von Persulfat würde dem primären Oxydationsprozeß, d. h. der Induktor-(Silber)oxydation wie dem sekundären Oxydationsvorgang, der Akzeptoroxxydation die Zerlegung des sauerstoffreichen Körpers (Persulfat ²⁾, Ozon, Wasserstoffperoxyd) unter dem Einfluß des Metalls vorausgehen. Die Verhältnisse würden hier prinzipiell die nämlichen sein wie bei der Wirkung des Platins auf das System Methylenblau — Formaldehyd —, bei dem anorganischen Analogon der Schardingerschen Reaktion ³⁾ (Bredig loc. cit.) und den verschiedenen ähnlichen Fällen, welche Wieland (loc. cit.) studiert hat.

Die analytische Anwendung der Kupferkatalyse.

Nächst dem Platin ist das Kupfer derjenige metallische Katalysator, der in elementarer Form sowohl wie in seinen Salzen die weitgehendste analytische Anwendung gefunden hat, und zwar kommen vornehmlich sauerstoffübertragende und lösungsbegünstigende Einflüsse in Betracht.

a) Das Kupfer als Sauerstoffüberträger

Das Kupfer in der organischen Elementaranalyse.

In erster Linie ist die Verwendung des Kupferoxyds in der organischen Elementaranalyse zu nennen, eine Anwendungsart, deren große analytische Bedeutung nicht erst ausdrücklich betont zu werden braucht. Auch ist im Zusammenhang und zum Vergleich mit der

¹⁾ Schnaer, Ann. Chem. 323 (1902) 32.

²⁾ Vgl. über die stöchiometrische Zersetzung von Ammonpersulfat durch Silber-salz auch Dammers Handb. d. anorg. Chem.

³⁾ Die Rolle des sauerstoffabgebenden Methylenblaus (Aktor) würde in den hier erörterten Beispielen Wasserstoffperoxyd oder Persulfat spielen. An Stelle des Formaldehyds würde bei den angeführten Fällen Indigo, Aloin oder, bei der Methode von Procter Smith, das Mangano-salz treten.

analogen Funktion des Platins beim Dennstedtverfahren schon vieles über die Rolle des Kupfers in der Elementaranalyse gesagt worden. An dieser Stelle bleibt daher nur einiges über das „Werden“ dieser Methode nachzuholen, über jene ersten Grundlagen vor allem, aus denen die organische Elementaranalyse mittels Kupferoxyd herausgewachsen ist.

Das Verdienst, das Kupferoxyd in die Praxis der organischen Elementaranalyse eingeführt zu haben, gebührt Gay-Lussac¹⁾, der Kupferoxyd nicht nur zur Analyse der Harnsäure verwandte, sondern dasselbe allgemein für die Verbrennung von organischen Substanzen in Vorschlag gebracht hat, entgegen seiner früher mit Thénard²⁾ geäußerten Ansicht, daß das chlorsaure Kali, dessen sich auch Berzelius³⁾ zu demselben Zweck bediente, den Sauerstoff abspaltenden Metalloxyden vorzuziehen sei. Wie Gay-Lussac selbst, so haben auch Döbereiner⁴⁾, der unmittelbar nach dem Erscheinen der Abhandlung von Gay-Lussac das neue Verfahren erprobt hat, sowie Prout⁵⁾ und Bérard⁶⁾ gute Resultate auf diesem Wege erhalten, und Döbereiner betont ausdrücklich, daß sich kein Kohlenoxyd hierbei bilde. Daß aber die von diesen Forschern verwandte 15—25fache Menge Kupferoxyd, womit die zur Verbrennung gelangende Substanz vermischt wurde, durchaus nicht immer zur vollständigen Verbrennung ausreichte, geht aus den mehr oder weniger ungünstigen Berichten hervor, welche Cruikshank⁷⁾ und Bischof⁸⁾ über diese Methode abgegeben haben⁹⁾. Auch die Bestimmung der Verbrennungsprodukte ist erst allmählich zu ihrer heutigen Form entwickelt worden. Die Begründer und ersten Ausbauer des Verfahrens fingen noch die gebildete Kohlensäure mit dem Sauerstoff der übergetriebenen Luft und eventuell anderen Gasen in einem graduirten Zylinder über Quecksilber auf. Von Berzelius (loc. cit.) wurde dann die Kohlensäure

¹⁾ Gay-Lussac, Schweiggers Journ. f. Chem. u. Physik 16 (1816) 84.

²⁾ Gay-Lussac u. Thénard, Recherches physico-chimiques 2, 265; Auszug in Gilberts neuen Ann 7 (1811) 401.

³⁾ Berzelius, Schweiggers Journ. 9, 125.

⁴⁾ Döbereiner, Schweiggers Journ. 16 (1816) 86, 92, 17 (1816) 369.

⁵⁾ Prout, Schweiggers Journ. 22 (1818) 489, 449, 29 (1820) 487.

⁶⁾ Bérard, Schweiggers Journ. 22 (1818) 489.

⁷⁾ Cruikshank, Scherers Journ. 7, 371.

⁸⁾ Bischof, Schweiggers Journ. 40 (1824) 25.

⁹⁾ Andere Fehlerquellen als den Verlust von Kohlenstoff durch das Entweichen von Kohlenoxyd, das auch Berzelius, Thomsons Ann. 5, 286, bei der Zerlegung des essigsauren Kalks durch Mennige beobachtet hat, erwähnte Andrews-Ure.

aus diesem Gasgemisch durch Aetzkalk, von Bischof (loc. cit.) durch „Aetzammoniak“ absorbiert und die Gewichtszunahme des Absorptionsmittels bestimmt. Die Absorption des gebildeten Wassers wurde von Berzelius in einem vorgelegten Chlorkalziumrohr vorgenommen. Doch wurde dieser zweckmäßige Vorschlag von den zeitgenössischen Chemikern wenig befolgt. Bischof brachte das Chlorkalzium in die Verbrennungsröhre selbst hinein und bestimmte die Menge des gebildeten Wassers aus der Gewichtszunahme des Chlorkalziums, wofür das dieses letztere enthaltende Endstück des Rohres nach beendigter Verbrennung abgeschnitten werden mußte. Andrews-Ure und viele andere ermittelten den Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt aus der Gewichts-differenz der Glasröhre vor und nach der Verbrennung, und Bischof (loc. cit.) hat den Gewichtsverlust während des Glühens als Maß für die Menge der entwickelten Kohlensäure und bei stickstoffhaltigen Substanzen des „Stickgases“ herangezogen und sich deckende Werte dieser indirekten und der direkten absorptionsmetrischen Kohlensäurebestimmungsmethoden als Kriterium für die richtige Ausführung der Analyse betrachtet. Selbstverständlich haben diese Vorschläge aus den Kinderjahren der Elementaranalyse nur noch historisches Interesse, ist doch nur das Prinzip der Verbrennung mittels Kupferoxyd, die Bestimmung von Kohlensäure und Wasser durch die Gewichtszunahme von Kalilauge und Chlorkalzium nach Berzelius und der in jene frühe Zeit hineinfallende ingeniose Vorschlag von Bérard und Prout (loc. cit.), bei stickstoffhaltigen Stoffen die Beschickung des Verbrennungsrohres mit einer Schicht von metallischem Kupfer abzuschließen, in der weiteren Entwicklung des Verfahrens, dessen Vervollkommen sich so bedeutende Chemiker wie Liebig angelegen sein ließen, bis zur Stunde erhalten geblieben.

Was die modernen Ausführungsarten der Kupferoxydverbrennung betrifft, so sei in Ergänzung des früher (S. 377—380) Gesagten noch daran erinnert, daß Hempel¹⁾ zur gleichzeitigen volumetrischen Bestimmung von Stickstoff neben Kohlenstoff und Wasserstoff bei der Elementaranalyse organischer Stoffe ein interessantes Vakuumverfahren ausgearbeitet hat, wobei er sich einer Quecksilberluftpumpe nach Töpler bediente. Die Verbrennungsröhre wird an dem mit den Absorptionsapparaten²⁾ verbundenen Ende zu einem ca. 6 cm langen Röhren ausgezogen und hierauf in der folgenden Reihenfolge beschickt:

¹⁾ Hempel, Gasanalytische Methoden, 1913, S. 350—364

²⁾ Die Absorptionsapparate stehen mit der Luftpumpe in Verbindung.

sorgfältig mit Wasserstoff reduziertes Kupferpulver (Schichtlänge 5 bis 8 cm); körniges Kupferoxyd (Schichtlänge 10—14 cm); das Gemisch von Substanz und feinem Kupferoxyd; reines Kupferoxyd; ein Pfropfen ausgeglühter Asbest; ein 0,5 g Kaliumchlorat enthaltendes Platinschiffchen. Das Rohrende wird hierauf zum Bajonett ausgezogen, nach Herstellung aller Verbindungen die Luft völlig ausgepumpt und das Rohr erhitzt. Zur Absorption für Wasser und Kohlensäure werden Chlorkalzium und Natronkalk benutzt.

Das Kupfer in der Gasanalyse.

Die Anwendung des Kupferoxyds zur fraktionierten Verbrennung. Wie dem Kupferoxyd in der organischen Elementaranalyse ein Konkurrent im Platin erwachsen ist, wie dies im vorigen (S. 357—379) auseinandergesetzt wurde, so ist umgekehrt in der Gasanalyse das Kupferoxyd in Konkurrenz mit dem Platin in Vorschlag gebracht worden. v. Knorre¹⁾ hat empfohlen, die Drehschmidtsche Platinkapillare durch ein mit Kupferoxyd gefülltes Quarzrohr zu ersetzen. Es würde dies den Vorteil besitzen, daß die Mitverbrennung von Stickstoff mit Sicherheit vermieden wird und daß kein gasförmiger Sauerstoff notwendig ist²⁾. Dagegen macht Hempel auf den großen Nachteil aufmerksam, der in der Schwierigkeit liegt, die Endpunkte zu finden, die einerseits einer vollständigen Verbrennung des Wasserstoffs bei 250°, anderseits einer vollständigen Verbrennung von Kohlenwasserstoff bei starkem Glühen entsprechen

Die Anwendung des Kupferoxyds zur Ermittlung von Spuren brennbarer Gase. Eine von R. Fresenius³⁾ in die Praxis eingeführte Methode wird auch heute noch, namentlich wo es sich um die Ermittlung minimaler Mengen von brennbaren Gasen⁴⁾ handelt, sehr geschätzt. Winkler⁵⁾ hat mit Hilfe dieses Verfahrens das Methan der Gruben-

¹⁾ v. Knorre, zitiert nach Hempel, Gasanalytische Methoden, Braunschweig 1918, S. 117, 258.

²⁾ Ohne Sauerstoffzufuhr würde es sich lediglich um eine chemische, nicht katalytische Umsetzung handeln (siehe auch S. 378).

³⁾ R. Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 3 (1864) 339.

⁴⁾ Die große Sicherheit des Verbrennungsverlaufes gestattet die Anwendung beliebiger Gasmenngen, wodurch die minimalsten Spuren von Gas nachweisbar werden.

⁵⁾ Gl. Winkler, Die chemische Untersuchung der bei verschiedenen Steinkohlengruben Sachsens ausziehenden Wetterströme und ihre Ergebnisse im

wetter zu Kohlensäure oxydiert und diese letztere titrimetrisch bestimmt. Auch hat er die Methode allgemein für alle in Kohlensäure überführbaren Gase empfohlen. Das aus dem Transportzylinder durch Wasserzufluß verdrängte, der Untersuchung vorliegende Gas tritt zunächst in dem von Winkler benutzten Apparat zur Grubenwetteruntersuchung¹⁾ in eine Absorptionsschlange ein, die sich durch ein T-Rohr mit der Luftleitung oder einem Luftgasometer in Verbindung befindet. Beim Passieren der mit Kalilauge von 30° Bé gefüllten Absorptionsschlange wird das Gas von einem eventuellen Kohlensäuregehalt völlig befreit. Hierauf gelangt es in eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Trockenflasche und danach in das zum Rotglühen erhitzte Verbrennungsrohr. In den angeschlossenen Absorptionsapparaten wird die Kohlensäure zurückgehalten. Das restierende Gas gelangt in den Aspirator. Die Differenz der Titrationen des in den Absorptionsgefäßen enthaltenen Barytwassers mittels Normaloxalsäure vor und nach der Verbrennung ergibt direkt das Volumen der gebildeten Kohlensäure bzw. das gleich große Volumen des ursprünglich vorhandenen Methans in Kubikzentimetern ausgedrückt:

$$\begin{aligned} n &= \text{CH}_4\text{-Vol,} \\ m &= \text{Vol. des aspirierten Gases } ^2) \text{ (korrigiert),} \\ n + m &= \text{Vol. des zur Untersuchung benutzten Gases,} \\ \text{CH}_4\text{-Gehalt} &= \frac{100 \cdot n}{n + m} \text{ Vol -Prozent.} \end{aligned}$$

Die Anwendung des Kupfers zur Prüfung des Leuchtgases auf Schwefelkohlenstoff Vogel³⁾ führt die Prüfung des von Schwefelwasserstoff befreiten Leuchtgases auf Schwefelkohlenstoff in der Weise aus, daß er das Gas 4 Stunden lang durch ein Kugelrohr leitet, in welchem sich glühende, blanke Kupferspäne befinden. Hierauf wird das Kupfer, welches sich bei dieser Prozedur mit einer irisierenden Haut überzogen hat, in Salpetersäure gelöst. Die Lösung verdünnt man mit Wasser und fügt Bariumchlorid hinzu. War das Leuchtgas schwefelkohlenstoffhaltig, so wird die unter dem katalytischen Einfluß des Kupfers aus dem Schwefelkohlenstoff gebildete Schwefelsäure als Bariumsulfat gefällt.

Königreich Sachsen, Freiberg 1832, Lehrb. d. techn. Gasanalyse, 3. Aufl. 1901, S. 191 ff.

¹⁾ Winkler, Lehrb., loc. cit vorige Fußnote, S. 198.

²⁾ Gemessen am ausgeflossenen Wasser

³⁾ Vogel, Ber. d. chem. Ges. 2 (1869) 741.

Die Verwendung des Kupfers zur Analyse von flüssigen Untersuchungsmaterialien.

Der Nachweis von Methylalkohol in Aethylalkohol. Nach Haigh¹⁾ taucht man zu diesem Zweck eine glühende Kupferspirale mehrmals in das Gemisch von 1 ccm Alkohol und 10 ccm Wasser und filtriert. Hierauf erhitzt man das Filtrat zum schwachen Sieden, um den Azetaldehyd zu verjagen und versetzt die Flüssigkeit nach dem Abkühlen mit 5 Tropfen einer alkalischen Phlorogluzinlösung. War Methylalkohol in der Probe vorhanden, so tritt sofort eine helle mehrere Minuten anhaltende Rotfärbung auf, während reiner Aethylalkohol nur eine schwach rötliche, rasch abklingende Färbung gibt²⁾.

Der Nachweis von Blausäure. Die Beobachtung von Pagenstecher, daß blausäurehaltige Guajaktinktur durch Kupferoxydsalzlösungen gebläut wird, ist von Schönbein³⁾ zum Nachweis der Blausäure vorgeschlagen und von W. Preyer⁴⁾ u. a. warm empfohlen worden. Die Guajaktinktur darf jedoch nicht am Licht gestanden sein, da schon eine intensive Belichtung von einigen Stunden die Guajaktinktur gegen Blausäure und Kuprisalze unempfindlich machen kann.

Eckmann⁵⁾ hat, um bei gerichtlichen Untersuchungen die minimalsten Spuren von Blausäure auffinden zu können, der angegebenen Reaktion folgende Form gegeben: Die auf Blausäure zu prüfende Flüssigkeit wird in einem Kolben angesäuert und, sobald mit Bleipapier nachweisbarer Schwefelwasserstoff entwickelt wird, mit Kupfersulfatlösung versetzt. Dann bringt man mit Kupfersulfat getränktes Guajakpapier über die Mündung des Kolbenhalses, durchbohrt es mit einer in die Flüssigkeit tauchenden Glasröhre, leitet Luft durch dieselbe ein und stellt fest, ob ein tiefblauer Fleck entsteht⁶⁾. Mag diese Reaktion positiv oder negativ ausgefallen sein, unter allen Umständen wird die Flüssigkeit destilliert und das Destillat in gleicher Weise behandelt. Die Destillation muß unter Vermeidung zu hoher Tempera-

¹⁾ Haigh, Pharm. Review (1903) 404

²⁾ Um sich in bezug auf die Farbenintensität nicht zu täuschen, laßt man die Reaktion am besten in einer weißen Porzellanschale vor sich gehen.

³⁾ Schönbein, Schweiz. Wochenschr. f. Pharm., ref. in der Pharm. Zentralh. 9 (1868) 296; Zeitschr. f. anal. Chem. 8 (1869) 67.

⁴⁾ W. Preyer, Die Blausäure, Bonn 1870.

⁵⁾ Eckmann, Neues Jahrb. f. Pharm. 32 (1868) 30.

⁶⁾ Da eine Destillation sowieso vorgenommen wird, so erscheint der erste Teil der Prozedur nicht gerade notwendig.

turen vorgenommen werden, da die Dämpfe des siedenden Wassers ebenfalls Guajak zu bläuen vermögen. Die Reaktion ist, wie Eckmann angibt, empfindlicher ¹⁾ als die Berlinerblau- und Eisenlodanidreaktion, während Link und Möckel ²⁾ aussagen, daß sie der Rhodanreaktion ein wenig nachstehe. Sie erhielten eine deutliche Reaktion noch bei einer Verdünnung von 1:3000000. Filsinger ³⁾ konnte nach der Guajakkupferreaktion sowohl wie nach der Berlinerblau- und Rhodanreaktion nach mehr als einer Woche eine stattgefundene Zyankaliumvergiftung nachweisen ⁴⁾. Nur mit Hilfe der erstgenannten Reaktion kamen dagegen Robertson und Wynne ⁵⁾ zum Ziel bei der Untersuchung des Destillates von Erbrochenem nach einer Massenvergiftung durch Blausäure infolge des Genusses von Kratokbohnen ⁶⁾. Nach Böttger ⁷⁾ reicht schon eine einzige zerstoßene bittere Mandel hin, um beim Erwärmen einen darüber gehängten Guajakkupferstreifen ⁸⁾ zu bläuen, und selbst in der exhumierten Leiche läßt sich nach dieser Methode Blausäure im Destillat der zerkleinerten und mit Weinsäure angesäuerten Leichenteile nachweisen ⁹⁾.

Wie Schaefer ¹⁰⁾ festgestellt hat, gibt nicht nur Blausäure, sondern

¹⁾ Eckmann hat 1 g Zyankalium im Gemisch von 850 ccm Milch und 50 ccm angesäuertem Wasser und in 360 ccm einer Blut- und Wassermischung nach der Guajakkupferreaktion aufgefunden. Bei faulem Blute bewirkte der Schwefelwasserstoffgehalt, daß sich das Papier nur auf der oberen Seite bläute, während auf der unteren Seite ein gelblichweißer, glänzender Fleck entstand. Bei längerer Einwirkung zerstört der Schwefelwasserstoff die blaue Farbe vollständig.

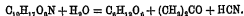
²⁾ Link u. Möckel, Zeitschr. f. anal. Chem. 17 (1878) 455.

³⁾ Filsinger, Chem.-Ztg. 20 (1896) 805

⁴⁾ Der Nachweis der Blausäure ist selbst nach einer viel längeren Zeit noch möglich. Reichardt, Arch. d. Pharm. 219 (1881) 204, konnte 2 Monate nach der Vergiftung in der ganz in Fäulnis übergegangenen Leiche Blausäure auffinden.

⁵⁾ Robertson u. Wynne, Zeitschr. f. anal. Chem. 44 (1905) 735.

⁶⁾ Die Kratokbohnen enthalten das giftige Glukosid Phaseolunatin, das sich nach Dunstan u. Henry, Chem. News 88 (1908) 15, mit Salzsäure folgendermaßen spaltet.



⁷⁾ Böttger, Pharm. Zentralh. 19 (1878) 195.

⁸⁾ Böttger präpariert das Reagenzpapier in der Weise, daß man einen Filterpapierstreifen mit einer Lösung von 5 g Guajakharz in 100 ccm Alkohol imprägniert und trocknet. Danach zieht man den Streifen durch 200fach verdünnte Kupfernitratlösung. Link u. Möckel tränken den Streifen mit einem frisch hergestellten 4%igen Alkoholauszug von Guajakharz, lassen den Alkohol verdunsten und befeuchten hierauf das Papier mit einem Tropfen 1/4%iger Kupfersulfatlösung.

⁹⁾ Autenrieth, Ber. d. pharm. Ges. 20 (1910) 432.

¹⁰⁾ Ed. Schaefer, Ber. d. chem. Ges. 2 (1869) 780, 3 (1870) 21; siehe auch

eine große Zahl anorganischer und organischer Zyanverbindungen die Guajakkupferreaktion, so alle löslichen Zyanide, Ferrozyanide, Sulfozyanide, Nitroprusside, die Zyanate der Metalle und die entsprechenden Verbindungen der Alkoholradikale in beiden isomeren Reihen. Nach diesem Forscher kann man die erwähnte Reaktion zum Nachweis sehr geringer Mengen Blausäure, Zyan- oder Sulfozyanmetalle auch in der Weise in Anwendung bringen, daß man die zu untersuchende Flüssigkeit sorgfältig mit einer geringen Menge der sehr empfindlichen, verdünnten Guajaklösung¹⁾ überschichtet oder mit einigen Tropfen derselben bis zur starken Opaleszenz versetzt.

Im ersten Fall bläut sich die Flüssigkeit in der Berührungszone der beiden Schichten, im zweiten färbt sich die weißliche Harzausscheidung hellblau. Da auch Kuprisalze allein in hinreichender, je nach der Art des Salzes verschiedener Konzentration die Guajaktinktur zu bläuen vermögen, wenn auch in bedeutend geringerem Grade, so sind Kontrollversuche dieser Reaktion notwendig, gleichviel, nach welcher Modifikation sie ausgeführt wird. Ueberhaupt ist der erörterte Blausäurenachweis, wie zuerst von Schön²⁾ betont worden ist, nur mit Vorsicht zu verwenden, da die Guajakkupferreaktion, wie Lebaigne³⁾ gezeigt hat, vieldeutig ist⁴⁾. Unter anderem wird dieselbe, außer von den verschiedenen Zyanverbindungen, gegeben von den Dämpfen der Salpetersäure, der Untersalpetersäure, der unterchlorigen Säure, des Chlorkalks, von Chromsäure, chromsaurem Kalium, Kaliumpermanganat, Ozon, Brom, Jod und Ammoniak⁵⁾. Daß die letztgenannte Substanz, ebenso wie freies Chlor, die Reaktion zu geben vermag, hatte schon Eckmann konstatiert⁶⁾. Rennard⁷⁾ hat die Blaufärbung

Schaefer, Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 6 (1868) 133, 7 (1869) 9, 17, 25; Wittsteins Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharm. 18 (1869) 2; Zeitschr. f. anal. Chem. 9 (1870) 98, 100, 429

¹⁾ Man löst 1 Teil frisch gepulverten Guajak in 100 Teilen absolutem Alkohol und bewahrt die jahrelang haltbare Lösung in schwarzen Gläsern auf.

²⁾ Schön, Zeitschr. f. anal. Chem. 9 (1870) 210.

³⁾ Lebaigne, Journ. Pharm. Chim. 9 (1899) 107

⁴⁾ Nach der Ansicht von Breteau, Journ. Pharm. Chim. 7 (1898) 569, soll die Guajaktinktur nur unter Einhaltung bestimmter Vorsichtsmaßregeln als Reagens verwendet werden, da die Blaufärbung von vielen unbekannten Bedingungen abhängt

⁵⁾ Methan, Äthylen, Azetylen, Kohlenoxyd und Kohlensäure sind dagegen nach Kunz-Klaue, Zeitschr. f. angew. Chem. 14 (1901) 652, wirkungslos gegenüber der Guajaktinktur und der empfindlicheren reinen Guajakonsäure.

⁶⁾ Eckmann hat jedoch hervorgehoben, daß Ammoniak nicht zur Wirkung

durch Ammoniak sowie durch Tabakrauch und Nitrobenzol erwähnt. Am schwerwiegendsten ist aber, daß nach Schaeer¹⁾ sogar die sämtlichen löslichen Chlorüre sowie die löslichen Brom- und Jodsalze²⁾ die Kupfersulfat³⁾-Guajakmischung intensiv zu bläuen vermögen. Allerdings ist die Konzentration, bei welcher die Zyanverbindungen die Guajakkupferreaktion hervorrufen, eine bei weitem niedrigere als diejenige, bei der die Chlor-, Brom- und Jodsalze noch wirksam sind. Eine 1%ige Kochsalzlösung ruft z. B. eine starke Bläuung hervor, während eine 1%ige Kochsalzlösung einen kaum wahrnehmbaren Einfluß besitzt. Durch Temperaturerhöhung wird bei allen Verbindungen, welche die Blaufärbung bedingen, Steigerung bis zu einem Maximum bewirkt. Wie Bourquelot und Bougault⁴⁾ gefunden haben, wird die Guajaktinktur bei Verwendung einer Kupferlösung von der Verdünnung 1 : 10 000 bei gewöhnlicher Temperatur nicht gefärbt. Sobald man aber auf 40° erhitzt, tritt die Bläuung ein. Bei 80° soll nach denselben Autoren die Blaufärbung noch bei einer Verdünnung der Kupferlösung von 1 : 500 000 eintreten und sie empfehlen daher die Reaktion zum Nachweis des Kupfers im Wasser. Schaeer gibt demgegenüber an, daß bei 80–100° die bei gewöhnlicher Temperatur auftretende Bläuung ausbleibt. Nach dem soeben Ausgeführten ist es leicht zu verstehen, daß man nur bei peinlicher Einhaltung bestimmter Arbeitsbedingungen den positiven Ausfall der Guajakkupferprobe als beweisend für das Vorhandensein von Blausäure oder Zyaniden betrachten kann. Die einzuhaltenden Bedingungen sind nach Schaeer die folgenden:

1 Die Prüfung auf Blausäure darf nicht in der Flüssigkeit selbst erfolgen, sondern nur in deren Destillat, da alle tierischen Säfte und Organextrakte chlorhaltig sind⁵⁾.

kommen kann, da die Flüssigkeit angesäuert ist, und daß auch freies Chlor nicht in Betracht kommt.

¹⁾ Rennard, Pharm. Zeitschr. f. Rußland 12 (1873) 230.

²⁾ Schaeer, Zeitschr. f. anal. Chem. 13 (1874) 7.

³⁾ Fluoride rufen keine blaue Färbung hervor.

⁴⁾ Wie das Kupfersulfat wirken alle anderen anorganischen und die löslichen organischen Kuprisalze, und nach Schaeer müssen daher die Angaben über die Guajakkupferreaktion wohl dahin lauten, daß alle Kupridsalze in einer Verdünnung, in der sie ohne Wirkung auf Guajakharz bleiben, bei Zusatz der kleinsten Blausäuremenge oder löslicher Zyanüre sowie löslicher Chlor-, Brom- oder Jodsalze, sofortige Bläuung der Harztinktur bewirken.

⁵⁾ Bourquelot u. Bougault, Journ. Pharm. Chim. [6] 6 (1897) 120

⁶⁾ Daß der Kochsalzgehalt des Blutes die Bläuung veranlaßt, kann aus

2. Die Destillation ist nur an hinreichend mit Schwefelsäure übersäuertem Material auszuführen, damit kein Ammoniak oder Ammoniumkarbonat in das Destillat gelangt.

3. Zur Herstellung der Reaktionsflüssigkeit in der Vorlage¹⁾ wird irgendein lösliches Kuprisalz bis zur Indifferenz gegen Guajak-tinktur verdünnt und danach nochmals mit dem gleichen Volumen Wasser versetzt. Hierauf wird die erhaltene Lösung mit dem gleichen Gewicht Guajak-tinktur 1:200 gemischt. Die Mischung repräsentiert eine hellgelbe, klare Flüssigkeit. Unter den angegebenen Vorsichtsmaßregeln ausgeführt, ist die Probe entschieden zuverlässig. Sie scheint es auch nach einer unwesentlichen Modifikation zu sein, die die Verfasserin gemeinsam mit Monikowski²⁾ ausprobiert hat. Wir bringen die Guajak-kuprisalzlösung nicht in die Vorlage, sondern tränken ein Blatt Filtrierpapier durch Einlegen in die Mischung gleichmäßig mit dem Reagens, und zwar verwenden wir das Kuprisalz (Sulfat) direkt in der indifferenten Konzentration 1:10 000. Von diesem Papier dient ein Teil in feuchtem Zustande dazu, um die übergehenden Tropfen des Destillats auf einen Blausäuregehalt zu prüfen. Je weniger Blausäure zugegen ist, desto länger währt es, bis die Färbung eintritt, die erst dann auftreten kann, wenn durch Verdunstung des Wassers ein von Fall zu Fall verschiedener Konzentrationsgrad der Kupfersalzlösung auf dem Reagenzpapier erreicht ist. Mit zunehmender Trocknung erhält man daher immer empfindlicheres Reagenzpapier, das bis zu dem Moment verwendet werden kann, wo eine eben beginnende Eigenbläuung des Kontrollpapiers wahrgenommen wird. Durch diese Selbsteinstellung des Reagenses vermeidet man es auf die am wenigsten zeitraubende Art, minimale Blausaurespuren durch eine für den betreffenden Fall zu weitgehende Verdünnung zu übersehen, während andererseits eine zu starke Kupferkonzentration, wie sie bei den in gewöhnlicher Weise hergestellten Blausäure- und Zyanreagenzpapieren vorkommen kann³⁾, sofort durch das Kontrollpapier

der Beobachtung von Rennard geschlossen werden, daß häufig ganz normales Blut die Guajak-kupferreaktion gibt.

¹⁾ Die Temperatur soll während des Versuchs auf 10—15° gehalten werden.

²⁾ Woker u. Monikowski, bisher noch unveröffentlichte Beobachtung

³⁾ Man tränkt das Papier zunächst in einer Kupfersulfatlösung (Verdünnung 1:1000) und nach dem Trocknen mit 3%iger Guajak-tinktur oder reiner Guajakonsäure. Für den Zyan-nachweis im Leuchtgas empfiehlt Hempel, Gasanalytische Methoden, 4. Aufl., Braunschweig 1913, S. 211, das Reagenzpapier im Gebrauchs-falle frisch herzustellen. Man vermischt zu diesem Zweck 10 cem einer

angezeigt wird. Zugleich kann aus der kürzeren oder längeren Zeit, bzw. aus dem geringeren oder weitgehenderen Trocknungsgrad des Reagenzpapieres, bei dem die Blaufärbung eintritt, wenigstens ein Anhaltspunkt für die Menge der vorhandenen Blausäure gewonnen werden.

Eines anderen Verfahrens bedient sich Rennard¹⁾, der sich (was jedoch sicherlich übertrieben ist) im übrigen dahin ausspricht, daß die Brauchbarkeit der Guajakkupferreaktion durch die notwendigen Kautelen sehr problematisch erscheine. Nach ihm soll der Versuch noch am besten und sichersten gelingen, wenn man einige Tropfen des auf Blausäure zu prüfenden Blutes auf Uhrglaschen bei 25—30° verdunsten läßt, die trockene Blutmasse zerreibt, mit verdünnter Salzsäure übergießt und das Guajak-Kupferreagenspapier darüber hält.

An dem Uebelstand, daß die Chloride nicht ausgeschaltet sind, leidet dagegen die von Link und Möckel angegebene Arbeitsweise²⁾ sowie die Vorschrift von Ganassini³⁾.

Die Theorie der Schönbeinschen Guajakkupferreaktion ist durchaus noch nicht geklärt. Gemäß einer von Schaei⁴⁾ aufgestellten Hypothese wurde sich intermediär durch die Reaktion zwischen dem Kuprisalz und dem Zyanid eine Kuprizyanverbindung bilden, und dieser würde die intensive Wirkung auf die Guajaktinktur zuzuschreiben sein⁵⁾. Die Erhöhung der Oxydationswirkung der Kupfersalze würde demnach mit dem Auftreten der Kuprizyanverbindung zusammenhängen. Die Bildung einer Kuprizyanverbindung würde, wenn sich die Hypothese von Schaei bestätigt, auch die Voraussetzung sein für das Zustandekommen einer Anzahl anderer Farbenreaktionen, welche

Kupferlösung (1. 1000) mit 15 ccm des ein Körnchen Guajakonsäure enthaltenden Alkohols. Das Leuchtgas kann auch direkt in die Lösung eingeleitet werden.

¹⁾ Rennard, S. 405, Fußnote 7.

²⁾ Danach wird der präparierte Guajakstreifen bei der Untersuchung von wenig Blausäure enthaltenden Lösungen direkt mit der Flüssigkeit betupft (bei konzentrierteren Lösungen wird das Reagenzpapier über der Flüssigkeit aufgehängt). Bei den höchsten Verdünnungen läßt man die ganzen zur Untersuchung verwendeten 5 ccm langsam aus einer Pipette über das Reagenzpapier austropfen.

³⁾ Nach Ganassini, Ref. Chem. Zentralbl. 1904 II, 718; aus Boll. soc. chr. di Pavia.

⁴⁾ Schaei, Zeitschr. f. anal. Chem. 13 (1874) 7; Archiv f. Pharm. [S. R.] 6 (1875); siehe auch Derselbe, Ber. d. chem. Ges. 2 (1869) 730, 3 (1870) 21; Wettsteins Vierteljahrschr. f. prakt. Pharm. 18 (1869) 2; Schweiz. Wochenschr. f. Pharm. 7 (1869) 9, 17, 25; Zeitschr. f. anal. Chem. 9 (1870) 93, 100, 429.

⁵⁾ Vgl. ferner über die Oxydationswirkung der Kupfersalze bei Gegenwart von Zyanverbindungen Heubergers, Pharm. Zentralbl. 41 (1900) 216.

derjenigen mit Guajak völlig an die Seite zu stellen sind und wie diese zum Nachweis der Blausäure verwertet werden können.

Bourquelot und Bougault¹⁾ haben gezeigt, daß Guajakol, Kreosol, α -Naphтол und Veratrylamin mit Kupfersulfat, welches Spuren von Blausäure (1:1000000) enthält, verschiedenartige typische Färbungen geben. Mit Guajakol resultiert eine granatrote, mit σ -Naphтол eine blaue und mit Veratrylamin eine violette Färbung.

Analog der Guajakkupferreaktion ist ferner die von Weehuizen²⁾ zum Nachweis der Blausäure empfohlene Probe. Danach wird die auf Blausäure zu prüfende Flüssigkeit mit einer natronalkalischen Phenolphthaleinlösung und einer Kupfersulfatlösung (1:2000) versetzt. Ist Blausäure noch in Konzentrationen von 1:500000 zugegen, so nimmt das Reaktionsgemisch durch die Bildung von Phenolphthalein eine Rosanuanze an³⁾. Robertson und Wynne⁴⁾ haben die Angaben von Weehuizen bestätigt und die Reaktion „sehr deutlich und äußerst empfindlich“ befunden. Eines Phthalophenon enthaltenen Reagenzpapiers bedient sich ferner Thiery⁵⁾ zu dem nämlichen Zweck. Er stellt sein Reagenzpapier in der Weise her, daß er Filtrierpapier in eine Kupfersulfatlösung von der Konzentration 1:2000 eintaucht und trocknet. Danach tränkt er dasselbe mit dem Reaktionsgemisch, zu dessen Herstellung $\frac{1}{2}$ g Phenolphthalein in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst, mit Wasser und 20 g Natronlauge und hierauf mit Aluminiumpulver in kleinen Portionen bis zur Entfärbung versetzt werden, worauf die Flüssigkeit auf 150 ccm mit Wasser aufgefüllt wird. Ein Blausäuregehalt von nur 2:1000000 verrät sich durch Rosafärbung. Mit der Vieldeutigkeit der letztgenannten Blausäurereaktionen haben sich ihre Entdecker kaum befaßt⁶⁾. Falls diese Reaktionen, wie es nach der Analogie mit der Guajak-Kupferprobe sehr wohl möglich erscheint, an demselben Uebelstande leiden wie diese, müssen auch sie unter den nämlichen Arbeitsbedingungen ausgeführt werden, wie sie Schaer für die Guajak-Kupferprobe vor-

¹⁾ Bourquelot u. Bougault, loc. cit. S. 405, Fußnote 4.

²⁾ Weehuizen, Pharm. Weekblad 42 (1905) 271; Pharm. Zentralh. 46 (1905) 256.

³⁾ Ein Erwärmen muß vermieden werden, da sich hierdurch die Phenolphthaleinlösung schon für sich allein zu röten vermag.

⁴⁾ Robertson u. Wynne, loc. cit. S. 408, Fußnote 5.

⁵⁾ Thiery, Journ. Pharm. Chim. [6] (1907) 25.

⁶⁾ Bei Weehuizen findet sich die Angabe, daß von den Oxydationsmitteln HNO_3 , H_2O_2 und FeCl_3 keines die Reaktion zu geben vermag.

geschlagen hat. Bei Befolgung dieser Kautelen wird man dann hier wie dort zu brauchbaren Resultaten gelangen.

Die Ermittlung des Phosphors in Phosphorölen. Straub¹⁾ weist den Phosphor mit Hilfe des schwarzen Kupferphosphürs und der durch die sauerstoffübertragende Wirkung des Kupferphosphürs gebildeten Phosphorsäure nach in dem mit Kupfersulfat versetzten Phosphoröl. Er verfährt dabei wie folgt: 5 ccm einer 5%igen Lösung von kristallinischem Kupfersulfat werden in einem weiten Reagenzglas mit 10 ccm des zu prüfenden Phosphoröls 2 Minuten heftig geschüttelt²⁾. Sind

¹⁾ Straub, Munch. med. Wochenschr. 50 (1903) 1145.

²⁾ Man schüttelt, um eine feine Emulsion zu erhalten, die ein Maximum der Grenzfläche zwischen dem Phosphoröl und der Kupfersulfatlösung repräsentiert. In dieser Berührungsfäche der beiden Flüssigkeiten findet die Ausscheidung des schwarzen Kupferphosphürs in feinsten Verteilung statt. Das Kupferphosphür verbindet sich nun mit dem Luftsaauerstoff (oder dem im Reaktionsgemisch gelösten Sauerstoff) zu Kupferphosphat, das hierauf seinen Sauerstoff an den Phosphor abgibt, der dabei in Phosphorsäure übergeht, während sich das regenerierte Kupferphosphür von neuem mit Sauerstoff verbindet, den es wiederum auf frische Mengen Phosphor überträgt usw. Nachdem aller Phosphor in dieser Weise in Phosphorsäure übergeführt worden ist, fällt für das Kupferphosphat die Ursache seiner Regeneration zu Kupferphosphür dahin und es geht unter schließlicher Entfärbung des Reaktionsgemisches in Lösung. Die Geschwindigkeit der Entfärbung steht in umgekehrtem Verhältnis zum Phosphorgehalt des betreffenden Oels. Straub gibt folgende Tabelle.

5,0 ccm Phosphoröl mit 10,0 ccm 5%iger CuSO_4 -Lösung 2 Minuten geschüttelt:

Öl mit Phosphorgehalt				
0,2%	0,02%	0,01%	0,005%	0,0025%
Olivenöl:				
Sofort schwarz (noch während des Schüttelns)	Nach 2 Min. schwarz	Nach 4 Min. dunkelbraun	Nach 1 Stunde hellbraun	Nach 1 Stunde einzelne braune Flecken, die auf Schütteln verschwinden
Mandelöl:				
"	Nach 1 Min. schwarz	Nach 3 Min dunkelbraun	"	"
Lebertran:				
"	Nach 2 Min. schwarz	Nach 5 Min. dunkelbraun	Nach 1 Stunde hellbraun (heller als Mandelöl) 0,005%	Keine Farben- veränderung, aber positive H_3PO_4 -Reaktion der Lösung

0,0025 % Phosphor oder mehr vorhanden, so färbt sich die Emulsion hellbraun bis pechschwarz. Unterhalb dieser Grenze färbt sich die Flüssigkeit nicht mehr; aber bei Anwendung größerer Mengen des betreffenden Oels läßt sich der Phosphor durch den Nachweis der durch die katalytische Wirkung des Kupfersulfats gebildeten Phosphorsäure auffinden. Durch genügend langes Schütteln gelingt es, allen Phosphor in Phosphorsäure überzuführen und auf diesem Wege quantitativ zu bestimmen ¹⁾. Katz ²⁾, der die verschiedenen Methoden der Phosphorbestimmung in Phosphorölen geprüft hat, gibt an, daß nur das Verfahren von Straub zuverlässige Resultate liefert. Statt Kupfersulfat nimmt Katz Kupfernitrat und setzt zur Beschleunigung der Oxydation des Phosphors zu Phosphorsäure Wasserstoffperoxyd und Aether hinzu.

Die Prüfung der Oele. Die sauerstoffübertragende Wirkung des Kupfers ist auch zu diesem Zweck nutzbar gemacht worden. Doch findet sich dieselbe im folgenden Abschnitt, im Zusammenhang mit der analogen Wirkung des Bleis abgehandelt.

b) Die spaltende Wirkung des Kupfers

Ueber den inneren Zusammenhang zwischen der dehydrierenden und hydrierenden einerseits und der spaltenden Wirkung anderseits ist für das Kupfer im wesentlichen dasselbe zu sagen wie für die analogen Einflüsse der Edelmetalle und es kann daher auf die betreffenden Ausführungen bei den Metallen der Platingruppe und dem Silber zurückgegriffen werden. In analytischer Hinsicht ist besonders bemerkenswert ³⁾:

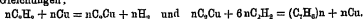
¹⁾ Straub, Archiv d. Pharm. 241 (1903) 835.

²⁾ Katz, Archiv d. Pharm. 242 (1904) 121

³⁾ Es sei hier auch des analytisch verwertbaren Unterschiedes gedacht, der sich bei der Spaltung von Kohlenwasserstoffen unter dem Einfluß von Kupfer und Nickel geltend macht. Während Nickel in mehrfacher Weise auf das Ätetylen einwirkt, indem sowohl Zersetzung in Kohlenstoff und Wasserstoff, wie Polymerisation zu aromatischen Kohlenwasserstoffen, wie Hydrogenisation dieser letzteren und des Ätetylens selbst, wie endlich langsame Kondensation zu Kupren gleichzeitig stattfinden, ist bei Gegenwart von reduziertem Kupfer die mit einer starken Absorption des Ätetylens und Aufblähung des Metalls verknüpfte Kuprenbildung dominierend. Die Bildung des Kuprens [siehe Sabatier u. Senderens, Bull. Soc. Chim. Paris 21 (1899) 580; Compt. rend. 130 (1900) 250; Sabatier, Vortrag, gehalten auf dem 4. Kongreß f. angew. Chem., Paris 3 (1900) 134 und auf dem 8. Kongreß für Ätetylen, Paris 1900, S. 345], dem Sabatier u. Mailhe, Ann. Chim. Phys. [8] 20 (1910) 298, die Konstitution eines Hexaphenylzyklohexans

Die Unterscheidung von primären, sekundären und tertiären Alkoholen. Sabatier und Senderens¹⁾ haben den spaltenden Einfluß, den das Kupfer²⁾ bei erhöhter Temperatur auf die Alkohole ausübt, zur Erkennung ihres primären, sekundären oder tertiären Charakters benutzt.

Die Dämpfe des zu identifizierenden Alkohols (einige Kubikzentimeter) werden über frisch reduziertes Kupfer geleitet, das man in einer Glasrohre auf 300° erhitzt. Das Destillat³⁾ wird in einer abgekühlten $C_6H_6(C_2H_5)_2$ zuzuschreiben geneigt sind, würde sich nach Sabatier (siehe La Catalyse en chimie organique, Paris und Lüttich 1913, S. 155) unter Zwischenbildung von Azetylenkupfer und Regeneration des Metalls vollziehen, entsprechend den Gleichungen,



Es ist dies, wie auch das schon im *Allg. Teil*, S. 480 erwähnte ungleiche Verhalten des Nickels und Kupfers bei der katalytischen Reduktion des Azetylens, ein schönes Beispiel für die Abhängigkeit der Reaktionsbahn von der Natur des Katalysators.

Siehe auch über die wiederum abweichende Wirkung des Platins, Eisens und Kobalts Moissan u. Moureu, *Compt. rend* 122 (1896) 1241; Sabatier u. Senderens, *Ebenda* 131 (1900) 40, 187, 267; Sabatier, *La Catalyse*, loc. cit. diese Fußnote, S. 153 ff. Sabatier u. Senderens, *Ann. Chim. Phys.* [8] 4 (1905) 430.

¹⁾ Sabatier u. Senderens, *Bull. Soc. Chim. Paris* [8] 33 (1905) 268; *Ann. Chim. Phys.* [8] 4 (1905) 332, 463, 467, Sabatier u. Mailhe, *Ebenda* [8] 10 (1907) 550, 554, 557, 568; siehe ferner: Ueber die Anwendungen dieser Spaltung zur Ueberführung von Alkoholen in Aldehyde und Ketone der verschiedensten Körperklassen: Knoevenagel u. Heckel, *Ber. d. chem. Ges.* 36 (1903) 2816, Goldsmith, *Engl. Pat. No.* 17573 (1906); Aloy u. Brustier, *Bull. Soc. Chim. Paris* [4] 9 (1911) 738; Bouveault u. Locquin, *Ebenda* [8] 35 (1906) 650; Bouveault, *Ebenda* [4] 8 (1908) 50, 119.

²⁾ Eisen, Kobalt, Platin, Palladium, Zink und Messing wirken dem Kupfer ähnlich [siehe Ipatief, *Ber. d. chem. Ges.* 34 (1901) 3579, 35 (1902) 1047, 37 (1904) 2961, 2986; Knoevenagel u. Heckel, *Ebenda* 36 (1903) 2816; Sabatier u. Senderens, *Ann. Chim. Phys.* [8] 4 (1905) 473], sind aber weniger geeignet als dieses, und mit dem Nickel haben Sabatier u. Senderens, *Compt. rend* 136 (1903) 738, 921, 938, noch schlechtere Erfahrungen bei dieser Anwendungsart gemacht.

Auch die Anwendung von Metalloxyden, wie denjenigen des Berylliums, Kadmiums, Zinks, Mangans, Zinns, Urans und Molybdäns [Sabatier u. Mailhe, *Ann. Chim. Phys.* [8] 20 (1910) 289, 302, 309, 313, 323, 339, 341] ist wenig vorteilhaft. Zum Teil tritt, wie im Text erwähnt, weitere Spaltung in Kohlenoxyd und Wasserstoff bzw. Kohlenwasserstoff ein, wie dies auch bei der Anwendung von Zinkpulver nach Jahn, *Ber. d. chem. Ges.* 13 (1880) 983, und von Kohle nach Lemoine, *Bull. Soc. Chim. Paris* [4] 3 (1908) 851, 935, der Fall ist.

³⁾ Außer dem Trimethylkarbinol, welches das gasförmige Isobutan liefert, werden aus den Alkoholen flüssige Reaktionsprodukte erhalten.

Vorlage aufgefangen und die Aldehyde, Ketone oder Aethylenkohlenwasserstoffe durch fuchsin-schweflige Säure, Semikarbazid oder Brom nachgewiesen. Bildet sich bei der Einwirkung des Kupfers aus einem Alkohol ein Aldehyd und Wasserstoff, so liegt ein primärer Alkohol vor; entsteht ein Keton und Wasserstoff, so handelt es sich um einen sekundären Alkohol, und ein tertiärer Alkohol endlich gibt sich durch Bildung von Aethylenkohlenwasserstoff¹⁾ und Wasser zu erkennen.

Die pyrogenetische Zersetzung kann unter bestimmten Bedingungen auch noch weiter, bis zur Abspaltung von Wasserstoff, gehen²⁾, und zwar in Gegenwart von Eisen, dem aktivierende Zusatz in der Form von Kupfer, Blei, Vanadin usw. beigemischt werden.

Auch gegenüber stickstoffhaltigen Körpern äußern das Kupfer und seine Verbindungen eminent spaltende Fähigkeiten; doch sind dieselben, denen in Analogie zum Verhalten des Metalls gegenüber wasserstoff- und sauerstoffabspaltenden Stoffen intermediäre Nitridbildung³⁾ und stickstoffübertragende Eigenschaften entsprechen könnten, von der analytischen Chemie noch kaum benutzt. Immerhin dürften so glatt verlaufende Reaktionen wie diejenige von Sandmeyer⁴⁾,

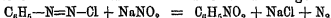
¹⁾ Ueber die Bildung von Aethylenkohlenwasserstoff siehe Senderens, Bull. Soc. Chim. Paris [4] 1 (1907) 692; Ipatief u. Sdzitowewski, Ber. d. chem. Ges. 36 (1903) 1990, 40 (1907) 1827; Kriestinsky u. Nikitine, Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. 44 (1912) 471. Siehe ferner über die guten Resultate, welche bei der Darstellung von Aethylenkohlenwasserstoff aus Alkoholen: Bouvesault, Bull. Soc. Chim. Paris [4] 8 (1906) 117, mittels Aluminium oder Zinkchlorid: Sabatier u. Mailhe, Ann. Chim. Phys. [8] 20 (1910) 800, mit basischem Aluminiumsulfat: Senderens, Bull. Soc. Chim. Paris [4] 1 (1907) 690, 3 (1908) 683; Compt. rend. 144 (1907) 1109, durch die Wirkung von Aluminiumphosphat (die dieser Forscher als eine potenzierte Wirkung der Aluminium- und Phosphorkomponente betrachtet) und Kaliumsulfat: Sabatier u. Murat, Compt. rend. 154 (1912) 1890, 1771, 155 (1912) 885, mit Hilfe von Aluminium- und Thoriumverbindungen bewerkstelligen. Die beiden letztgenannten Forscher Ipatief, Matof u. Rutala, Ber. d. chem. Ges. 45 (1912) 3205, schließen an die katalytische Dehydratation eine katalytische Hydrierung des Aethylenkohlenwasserstoffs mittels Nickel an.

²⁾ Auf diese Zersetzungsfähigkeit der Kohlenwasserstoffe haben Howard Lane (Birmingham) und Saubermann (Berlin) ein Verfahren zur Darstellung von reinem Wasserstoff gegründet (D.R.P. Kl. 121, Nr. 234175 vom 11. April 1909).

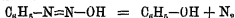
³⁾ Eine solche vermuten auch Matignon u. Trannoy, Compt. rend. 142 (1906) 1210, bei der von ihnen beobachteten Erscheinung, daß eine über eine Ammoniaklösung gehaltene glühende Kupferspirale weiter glüht und ins Schmelzen kommt.

⁴⁾ Sandmeyer, Ber. d. chem. Ges. 17 (1884) 1685, 1652; siehe ferner Gattermann, Ebenda 23 (1890) 1220.

welche durch Erhitzen der zugehörigen Diazokörper mit Kupferpulver oder Kupferchlorür die verschiedensten Gruppen in den Benzolkern einzuführen gestatten, auch für die organisch-chemische Analyse nicht bedeutungslos sein. Die Stickstoffentwicklung und die Bildung charakteristischer Reaktionsprodukte, wie z. B. des Nitrobenzols aus Diazobenzolchlorid und Natriumnitrit nach der Gleichung:



oder des Phenols aus:



könnten zur Prüfung wäßriger Flüssigkeiten auf diese für die Technik wichtigen Diazokörper dienen und die Menge des entwickelten Stickstoffs würde weiterhin quantitative Schlüsse gestatten. Ähnliche Verhältnisse wurden auch vorliegen bei der Spaltung der Hydrazine und Hydrazone durch die Kupferhalogenide, wobei Phenylhydrazin¹⁾ z. B. in Anilin, Stickstoff und Ammoniak, die Hydrazone von Ketonen in den zugrunde liegenden Kohlenwasserstoff neben Stickstoff zerfallen.

Endlich sei hier auch die analytisch bemerkenswerte Reinigung des Wasserstoffs von beigemengtem Aisenwasserstoff mittels der zerlegenden Wirkung von glühenden Kupferspanen erwähnt²⁾.

c) Das Kupfer als Aktivator.

Die Ausführung von Reduktionen in der chemischen Analyse mit Hilfe von Metallen, die durch Kupfer aktiviert sind.

Schon im vorigen (S. 382—384) bot sich, anlässlich der Besprechung der analogen Wirkungen des Platins, Gelegenheit, auf die aktivierende Rolle einzugehen, welche das Kupfer bei der Wasserstoffentwicklung spielt, und die Vorteile und Nachteile seiner Anwendung im Vergleich zu derjenigen des Platins zu erörtern. Die Gründe, die dort gegen die Anwendung des Kupfersulfats bei den Arsenproben ins Feld geführt worden sind, versagen naturgemäß bei jeder anderen analogen Anwendungsart des Kupfersulfats, bei der Arsen nicht im Spiele ist. So hat sich dasselbe bei der maßanalytischen Bestimmung von Ferrieseisen mit Permanganat nach der Reduktion mit Zink im Gegensatz zum Platin glänzend bewährt. Während das Platin, wie Erich Müller und Wegelin³⁾ zeigten, keinen Vorteil bietet, weil es

¹⁾ Arboussof u. Tichwinsky, Ber. d. chem. Ges. 43 (1910) 2295.

²⁾ Siehe Wölbling, Arsen, Antimon, Zinn, Bd. XVII/XVIII der Sammlung: „Die chemische Analyse“, Stuttgart 1914.

³⁾ Erich Müller u. Wegelin, Zeitschr. f. anal. Chem. 50 (1911) 615.

die Reduktionsgeschwindigkeit und die Ausnutzung des Reduktors nur relativ wenig verändert, leistet das Kupfersulfat als Aktivator des amalgamierten Zinks¹⁾ gute Dienste. Erich Müller und Wegelin wenden das Kupfersulfat in der Weise an, daß sie 5—10 Tropfen seiner molaren Lösung zu 100 ccm der Ferrisalzlösung und 5 ccm Schwefelsäure hinzufügen, 3—4 cm lange und 0,6 cm dicke Zinkamalgamstangen zusetzen und unter Kohlensäure 2 Stunden erhitzen, nach welcher Zeit die Reduktion beendet ist.

Die Bestimmung der Nitrate und Nitrite. Williams²⁾ hat das von Gladstone und Tribe in Vorschlag gebrachte Kupferzinkpaar, welches sich bildet, wenn man Zink in Berührung mit verdünnter Kupfersulfatlösung bringt³⁾, zur Bestimmung von Salpetersäure im Wasser benutzt, da sich das durch Kupfer aktivierte Zink in hohem Grade dazu eignet, die Nitrate in Ammoniak überzuführen. Die Reduktionsgeschwindigkeit kann noch vermehrt werden durch Zusatz gewisser Neutralsalze oder verdünnter Säuren (auch Kohlensäure) und durch Temperaturerhöhung, während Alkalien und alkalisch reagierende Salze einen hemmenden Einfluß ausüben. Nach Williams Vorschrift wird das zu untersuchende Wasser, dem man zur Beschleunigung 0,1 g Salz pro 100 ccm hinzufügt⁴⁾, mit dem Kupferzinkpaar bei 30°⁵⁾ in einer verschlossenen Flasche digeriert. Kalkreiches Wasser muß zuvor mit Oxalsäure versetzt werden. Die Reduktion ist beendet, sobald sich durch Metaphenylendiamin keine salpetrige Säure mehr nachweisen läßt, und man bestimmt nun das gebildete Ammoniak durch Zusatz von Neßlers Reagens zu der Flüssigkeit selbst oder zu ihrem Destillat⁶⁾. Der Salpetersäuregehalt des Wassers ergibt sich dann

¹⁾ Die Ausnutzung des Reduktors ist beim amalgamierten Zink 8—9mal so groß wie beim reinen Zink, dagegen ist die Reduktionsgeschwindigkeit bei gleicher Oberfläche beim amalgamierten Zink kleiner, welcher Nachteil durch den beschleunigenden Kupfersulfatzusatz oder Oberflächenvergrößerung wettgemacht wird. Nach Müller u. Wegelin wurde auch metallisches Kupfer sowie Silber dadurch beschleunigend auf die Reduktion des Ferrieisens einwirken, daß diese Metalle dasselbe selbst reduzieren, um hierauf durch Zink wieder ausgefüllt zu werden nach der Gleichung: $\text{Cu} + \text{Fe}^{+++} \rightleftharpoons \text{Cu}^+ + \text{Fe}^{++}$

²⁾ Williams, *Analyst* 6, 36.

³⁾ Vgl. ferner das Kapitel: Katalytische Wechselwirkungen im *Allg. Teil* der „Katalyse“, S. 521.

⁴⁾ Statt des Salzzusatzes kann man auch Kohlensäure durch das Wasser leiten.

⁵⁾ Die Temperatur darf auch etwas höher sein.

⁶⁾ Die vorherige Destillation empfiehlt sich, wenn das Wasser stark gefärbt ist oder Substanzen enthält, welche die Neßlersche Reaktion beeinflussen.

aus dem gefundenen Ammoniak, vermindert um die Ammoniakmenge, die ursprünglich in dem zur Analyse verwandten Wasser vorhanden war.

Williams¹⁾ hat das angegebene Verfahren ferner empfohlen, um bei der Bestimmung des organischen Stickstoffs und Kohlenstoffs im Wasser nach Franklands Methode²⁾ die durch das Arbeiten mit schwefliger Säure bedingten Unzuträglichkeiten zu vermeiden. Das entstandene Ammoniak wird überdestilliert und im Destillat kolorimetrisch bestimmt. Den Retortenrückstand säuert man mit Phosphorsäure an, verdampft zur Trockene und verfäht nach Franklands Angaben.

Das Kupferzinkpaar hat auch Bettel³⁾ benutzt, um den Gesamtstickstoff in flüssigen und festen Körpern nach dem Reduktionsverfahren zu bestimmen. Ferner hat Leeds⁴⁾ die Salpetersäure und salpetrige Säure bestimmt durch Reduktion zu Ammoniak mit Hilfe des durch Kupfer aktivierten Zinks in neutraler und alkalischer Lösung⁵⁾. An Stelle des Kupferzinkpaares hat Ulsch⁶⁾ die Kombination von Kupfer und Eisen in Anwendung gebracht und seine Methode auf das Prinzip des Wasserstoffdefizits⁷⁾ von Schulze⁸⁾ gestützt. Früher schon hatte Ulsch⁹⁾ beobachtet, daß beim Kochen einer Nitratlösung mit Schwefelsäure und Eisenpulver¹⁰⁾ die Salpetersäure zu Ammoniak reduziert wird. Diese Reduktion wird durch Kupfer so stark be-

¹⁾ Williams, Chem Soc 3 (1881) 144.

²⁾ Frankland, Ber. d. chem. Ges. 14 (1881) 1218.

³⁾ Bettel, Chem. News 45 (1882) 38.

⁴⁾ Leeds, Zeitschr. f. anal. Chem. 17 (1878) 282; 18 (1879) 585.

⁵⁾ Mit Robeisen wird die Reduktion in alkalischer Lösung ausgeführt.

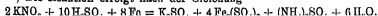
⁶⁾ Ulsch, Ueber die Wirkung des Eisenkupferpaares auf Nitrate und Nitrite in schwefelsaurer und chlorwasserstoffsaurer Lösung, Zeitschr. f. anal. Chem. 31 (1892) 892.

⁷⁾ Das Wasserstoffdefizit ist die Differenz zwischen dem Wasserstoffvolumen, welches man bei der Reaktion zwischen Eisen und Schwefelsäure ohne Gegenwart von Nitraten erhält, und dem Wasserstoffvolumen, das gefunden wird, wenn Natrium zugegen ist. Die theoretische Wasserstoffmenge wird entweder durch Einwirkung einer bestimmten Quantität Eisen auf überschüssige Schwefelsäure oder umgekehrt durch Einwirkung einer bestimmten Quantität Säure auf überschüssiges Eisen erhalten. Das letztere Verfahren ist vorzuziehen.

⁸⁾ P. F. Schulze, Zeitschr. f. anal. Chem. 2 (1868) 805; Chem. Zentralbl. 7 (1862) II, 379; Zeitschr. f. Chem. [2] 4 (1868) 294; E. Schulze, Zeitschr. f. anal. Chem. 6 (1867) 879.

⁹⁾ Ulsch, Zeitschr. f. anal. Chem. 30 (1891) 175; siehe ferner v. Wissels Nachprüfung der Methode, Journ. f. Landwirtsch. 48 (1900) 105.

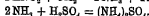
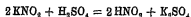
¹⁰⁾ Die Reaktion erfolgt nach der Gleichung:



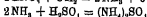
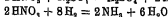
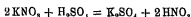
schleunigt, daß sie unter geeigneten Bedingungen schon bei gewöhnlicher Temperatur rasch und vollständig verläuft, während das Eisen allein, selbst in der Wärme, keine vollständige Reduktion zu Ammoniak bewirkt. In gleicher Weise wie die Salpetersäure läßt sich die salpetrige Säure (resp. die Nitrite) reduzieren¹⁾. Während die Methode von Ulsch bei der Salpetrigsäurebestimmung gute Resultate liefert, gelingt die Reduktion der Salpetersäure nur unvollkommen, da schon geringe Chloridmengen die Reaktion störend beeinflussen²⁾, wie Ulsch vermutet, infolge einer partiellen Umsetzung mit der Schwefelsäure zu Sulfat und Salzsäure. Ulsch hat daher das Verfahren in solcher Weise modifiziert, daß es auch in Gegenwart beträchtlicher Chloridmengen für die Nitratbestimmung brauchbar wird. Hierbei kam ihm seine frühere Beobachtung³⁾ zustatten, daß das bei der Salpetersäurereduktion gebildete Eisenoxydsalz die Reduktion begünstigt. Es erschien daher möglich, die reduzierende Wirkung des Eisenkupferpaares durch den kombinierten Einfluß der Wärme und eines erheblichen Gehaltes der Flüssigkeit an Eisenoxydsalz so sehr zu steigern,

¹⁾ Nach der zuerst von Ulsch angegebenen Vorschrift werden in das Zersetzungskölbchen 3 g Eisen gebracht und die Verbindung mit einem Azotometer hergestellt. Hierauf gibt man durch einen Hahntrichter ungefähr 10 ccm einer wäßrigen Lösung von Kupfersulfat und Schwefelsäure (30 ccm Schwefelsäure, 100 g Kupfersulfat, 1 Liter Wasser) hinzu, um die Luft im Kolbchen durch Wasserstoff zu verdrängen und einen Kupferniederschlag zu erzeugen. Dann schüttelt man den Kölbcheninhalt kräftig durch, läßt noch etwa 2 ccm der nämlichen Lösung einfließen, spült die Flüssigkeitsreste im Hahntrichter mit einigen Kubikzentimetern der zu untersuchenden Lösung in das Zersetzungskölbchen und bringt das nach dem erneuten Durchschütteln entwickelte Gas in die mit Wasser gefüllte Meßröhre. Das Defizit kann aus den folgenden Formeln berechnet werden:

Für Nitrit:



Für Nitrat:



[vgl. Vortmann, Ber. d. chem. Ges. 23 (1890) 2800]. Für 1 Molekül Kaliumnitrat beträgt das Defizit 10 Atome Wasserstoff und hieraus berechnet sich für 1 mg Kaliumnitrat 1,108 ccm Wasserstoffdefizit bei 0° und 760 mm Druck. Die Methode ist also sehr empfindlich. Für 1 Molekül Nitrit beträgt das Wasserstoffdefizit 8 Atome Wasserstoff.

²⁾ Besonders bei der Bestimmung größerer Salpeterquantitäten stören die Chloride in hohem Grade.

³⁾ Ulsch, Zeitschr. f. anal. Chem. 30 (1891) 181.

daß die Störung von seiten der Chloride nicht mehr in Betracht kommt. Tatsächlich ist dies auch Ulsch gelungen ¹⁾.

Die Bestimmung der Chlorate. Geradeso wie man die Salpetersäure und ihre Salze durch aktivierte Metalle in Ammoniak überführen kann, gelingt es auch, die Chlorate und Perchlorate zu Chloriden zu reduzieren.

Thorpe und Eccles ²⁾ haben das Gladstone-Tribesche Kupferzinklelement benutzt, um Kaliumchlorat in verdünnter Lösung zu Kaliumchlorid zu reduzieren. Wie Becker gezeigt hat, fallen jedoch bei dieser Methode die Resultate leicht zu niedrig aus, was nach Bothamley und Thompson ³⁾, welche die Angabe von Becker bestätigten, daher rührt, daß bei der Reduktion des Chlorats, der Konzentration der Flüssigkeit entsprechend, unlösliches Zinkoxychlorid entsteht. Um diese Fehlerquelle zu vermeiden, ist es jedoch nur nötig, die Flüssigkeit vor der Filtration anzusäuern.

Nach der Vorschrift, welche Bothamley und Thompson für die Reduktion der Chlorate gegeben haben, werden 0,5 g Kaliumchlorat oder eine äquivalente Quantität eines anderen Chlorats in 25 cm Wasser gelöst und mit dem Kupferzinkpaar ⁴⁾ eine halbe Stunde gelinde erwärmt. Hierauf kocht man 30 Minuten, löst mit verdünnter Schwefel-

¹⁾ Ulsch versetzt die Probelösung mit Kupfersulfat, welches mit dem Eisenpulver unter Bildung von Eisensulfat und metallischem Kupfer reagiert. Nach seiner Vorschrift bringt man, wie vorhin, 3 g Eisen in das Zersetzungskölbchen, läßt durch den Hahntrichter 10 cm verdünnte Schwefelsäure (30 cm konzentrierte H_2SO_4 inklusive Wasser) einfließen, schüttelt kräftig, verbindet das Kolbchen mit dem Gasmeßrohr, gibt weitere 2 cm der Säure hinzu und spült sofort die Säurereste 2mal mit je 5 cm der Kupfersulfat enthaltenden Probelösung in das Zersetzungskölbchen. Nun wird das Reaktionsgemisch gerade bis zur Entfärbung durchgeschüttelt, hierauf, wenn Chloride zugegen sind, in einem Wasserbad von 60° 2 Minuten erwärmt und wiederum während 2 Minuten kräftig geschüttelt. Nach der in gewöhnlicher Weise erfolgenden Entleerung und Abkühlung des Kolbchens ist dieses für den eigentlichen Versuch bereit. Die Probelösung enthält pro 100 cm 1 g Kupfersulfat (10 cm einer Kupfersulfatlösung mit 100 g im Liter). Will man den Nitrit- und den Nitratgehalt einer Flüssigkeit einzeln ermitteln, so bestimmt man die salpetrige Säure direkt, berechnet das dem gefundenen Wert entsprechende Wasserstoffdefizit, zieht dieses von dem nach der Methode von Ulsch erhaltenen Gesamtdefizit ab und berechnet aus dem Restdefizit die Menge der Salpetersäure.

²⁾ Thorpe u. Eccles, Journ. Chem. Soc. [N. F.] 14, 856, [2] 11 (1878) 541.

³⁾ Bothamley u. Thompson, Journ. Chem. Soc. 53 (1888) 159.

⁴⁾ Das Kupferzinkpaar soll gerade von der Flüssigkeit bedeckt werden.

säure vorsichtig das gefällte Zinkhydroxyd und Zinkoxychlorid, filtriert, neutralisiert mit gefälltem Kalziumkarbonat und titriert in der gewöhnlichen Weise mit Silberlösung¹⁾.

Die Devardasche Legierung und ihre Wirkungsweise. Devarda hat als besonders wirksames reduzierendes Agens in alkalischer Lösung²⁾ eine Legierung in Anwendung gebracht, der folgende Zusammensetzung zukommt: Kupfer 50 Teile, Zink 5 Teile, Aluminium 45 Teile. Die Reduktion von Nitraten und Chloraten läßt sich mit Hilfe dieser Legierung und einigen Tropfen Kali- oder Natronlauge in wenigen Minuten bewerkstelligen. Ebenso lassen sich neutrale Jodatlösungen glatt mit Hilfe der nämlichen Legierung zu Jodid reduzieren³⁾.

Um Chlorat und Nitrat nebeneinander nachzuweisen, kocht man das Gemisch in alkalischer Lösung mit 1 g der Legierung. Das aus dem Chlorat entstandene Chlorid wird mittels Silbernitrat ermittelt, während sich das Nitrat unter Ammoniakbildung zersetzt⁴⁾.

Noch wirksamer ist eine andere Legierung, welche Devarda⁵⁾ zur Reduktion von Salpeter empfohlen hat. Diese Legierung enthält 59% Aluminium, 39% Kupfer und 2% Zink⁶⁾.

¹⁾ Nach einer anderen Vorschrift der nämlichen Autoren wird mit Kupfer überzogener Zinkstaub (erhalten durch rasches Einrühren von reinem Zinkstaub in schwach saures, etwas Kupfersulfat enthaltendes Wasser) im Ueberschuß in der neutralen Chloratlösung suspendiert. Hierauf sauert man schwach mit Essigsäure an, kocht etwa 1 Stunde, filtriert den Metallüberschuß ab, wäscht gut mit heißem Wasser nach, säuert das Filtrat nach dem Abkühlen mit Salpetersäure an und fällt mit Silbernitrat.

²⁾ In neutraler Lösung beansprucht die Reduktion längere Zeit.

³⁾ Siehe Treadwell, Qualitative Analyse, S. 6, 303.

⁴⁾ Classen, Handb. d. anal. Chem., 6. Aufl., Stuttgart 1906, S. 213.

⁵⁾ Devarda, Zeitschr. f. anal. Chem., Ref. 38 (1899) 55 aus Oesterr.-ungar. Zeitschr. f. Zuckerind. u. Landwirtsch. 26 (1897)

⁶⁾ Nach Devarda's Vorschrift werden 10 g Salpeter im Liter gelöst und 50 ccm der Lösung in einen Erlenmeyer-Literkolben gebracht. Dann setzt man 150 ccm Wasser, 5 ccm Alkohol, 20 ccm Kalilauge (spez. Gew. 1,3) und zuletzt 2 g der gepulverten Legierung hinzu und verbindet mit dem Destillationsapparat. Sind stickstoffhaltige organische Substanzen zugegen, so verwendet man 50 ccm der wäßrigen Salpeterlösung (salzsaure Lösungen müssen zuvor neutralisiert werden), 230—250 ccm Wasser, 5 ccm Alkohol, 2—2,5 g der Legierung und 15 ccm Kalilauge. Nach ungefähr 1 Stunde ist die Reduktion vollendet. Die Destillation soll nicht mehr als 25 Minuten in Anspruch nehmen. Ist die Flüssigkeit ammoniakhaltig, so muß das Ammoniak durch vorherige Destillation ohne Legierung entfernt werden. Die Gefahr der Abspaltung von Ammoniak aus der organischen Substanz bei der Verwendung von 0,2%iger Kalilauge besteht nicht.

Der Nachweis des Wasserstoffperoxyds durch die potenzierte katalytische Wirkung von Ferrosulfat und Kupfersulfat.

Eine eigentümliche Aktivierungserscheinung durch Kupfersulfat hat Traube¹⁾ bei der im folgenden erörterten Jodausscheidung aus Jodkalium oder Jodzink durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Ferrosulfat als Katalysator konstatiert. Während diese, sonst sehr empfindliche Reaktion auf Wasserstoffperoxyd in saurer Lösung versagt, wenn Ferrosulfat allein zugegen ist, büßt sie nichts von ihrer Empfindlichkeit ein, wenn wenige (im Höchstfalle 4) Tropfen einer 2%igen Kupfersulfatlösung und dann 6—8 ccm der Flüssigkeit, welche Wasserstoffperoxyd, etwas Schwefelsäure und Jodzinkstärke enthält, beigemischt werden, und zwar vor dem Zusatz der $\frac{1}{8}$ %igen Ferrosulfatlösung²⁾. Es bildet diese Aktivierung des Ferrosulfats durch Kupfersulfat ein Gegenstück zu der von Ipatiew³⁾ beschriebenen Aufhebung der im kupfernen Rohr sich einstellenden Gleichgewichte bei Hydrogenisationen mit reduziertem Kupfer, wenn Eisenspäne zugesetzt werden. Im eisernen Rohr verläuft die Reaktion ebenfalls vollständig. Auch hier kann es sich um eine konjugierte Kupfer-Eisenkatalyse handeln⁴⁾.

Die analytische Anwendung der Quecksilberkatalysen.

Die wichtigste analytische Anwendung der katalytischen Wirkung des Quecksilbers stellt ohne Zweifel das Verfahren von Kjeldahl dar, welches eine ungemein reiche Literatur gezeitigt hat. Mit Rücksicht auf die außerordentliche praktische Bedeutung dieser schönen Methode fällt deren Bearbeitung jedoch, wie schon an anderer Stelle angeführt wurde, einem besonderen, bald erscheinenden Bande der vorliegenden Sammlung zu, in der der Herausgeber der Sammlung: „Die chemische Analyse“ selbst aus seiner reichen praktischen Erfahrung heraus ein wertvolles Nachschlagewerk geschaffen hat.

¹⁾ Traube, Ber. d. chem. Ges. 17 (1884) 1062, 1064.

²⁾ Wenn nur geringe Mengen Wasserstoffperoxyd in der zu untersuchenden Flüssigkeit vorhanden sind, würde bei der umgekehrten Reihenfolge des Kupfer- und Eisensalzzusatzes schon alles Wasserstoffperoxyd durch Eisensulfat zerstört sein, ehe das Kupferanz seine aktivierende Wirkung entfalten könnte. Siehe Birkenbachs vorzügliches Werk über den Nachweis und die Bestimmung des Wasserstoffperoxyds, Bd VII der Sammlung: Die chemische Analyse.

³⁾ Ipatiew, Ber. d. chem. Ges. 43 (1910) 8388, 8387.

⁴⁾ Außerdem zieht Ipatiew die Annahme einer Vergiftung des katalysierenden Kupfers zur Erklärung heran.

a) Das Quecksilber und seine Salze als Sauerstoff-
überträger.

Die analytische Anwendbarkeit der Oxydationsbeschleunigung durch Sublimat Von Stassano¹⁾ wurde gezeigt, daß die Oxydation einer Pyrogallollösung durch Spuren Sublimat beschleunigt wird. Dieser Befund kann dazu verwertet werden, um die Geschwindigkeit der Absorption des Sauerstoffs aus einem Gasgemisch zu steigern, da die Sauerstoffabsorption und die Oxydation des Pyrogallols einander naturgemäß parallel gehende Vorgänge sind. Die Abspaltung von Kohlenoxyd aus dem Pyrogallol, die schon ohne Zusatz eines Katalysators bei der Verwendung dieses Absorptionsmittels störend wirken soll, schränkt jedoch die Anwendung eines solchen ein.

Möglicherweise ist auch die nach Stassano durch Sublimat katalysierte Oxydation des Indigos durch Wasserstoffperoxyd²⁾ und die durch das nämliche Agens beschleunigte Reaktion zwischen Goldchlorür und den Polyphenolen³⁾, sowie die durch Trillat⁴⁾ konstatierte Katalyse der Oxydation von Mangansalzen durch Sublimat einer analytischen Anwendung fähig⁵⁾.

Die analytische Anwendbarkeit der Oxydationsbeschleunigung durch andere Quecksilbersalze. Was für die Anwendbarkeit der katalytischen Beteiligung des Sublimats bei Oxydationsprozessen gesagt wurde, gilt auch für die durch andere Quecksilbersalze verursachten Beschleunigungen⁶⁾. Analytisch ist das Merkursulfat in Anwendung

¹⁾ Stassano, Compt. rend. Soc. Biol. 58 (1905) 896.

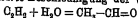
²⁾ Stassano, Compt. rend. Soc. Biol. 58 (1905) 896.

³⁾ Stassano, Compt. rend. Soc. Biol. 51 (1905) 896.

⁴⁾ Trillat, Compt. rend. Soc. Biol. 55 (1903).

⁵⁾ Ueber die Steigerung der katalytischen Wirkung des Sublimats auf die Guajak tinktur durch Alkaloide siehe das Kapitel Katalyse durch Hydroxylionen. Ueber die aktivierende Wirkung von Spuren von Sublimat auf die Wasserstoffperoxydkatalyse des kolloidalen Goldes siehe Bredigs Anorganische Fermente, sowie auf die Oxydation des Guajakols durch Lakkase, des Tyrosins durch Tyrosinase, des Methylenblaus durch Drüsensekrete und Organextrakte, ferner auf die Blutgerinnung, auf die proteolytische Wirkung des durch Enterokinase aktivierten Pankreassaftes und auf andere Vorgänge siehe das Kapitel: Katalytische Wechselwirkungen im *Allg. Teil*, S. 525, 526.

⁶⁾ Erwähnt seien an dieser Stelle die von Kutscheroff, Ber. d. chem. Ges. 14 (1881) 1540, konstatierte Beschleunigung der Wasseraddition an Acetylen:



unter dem Einfluß von Quecksilberbromid (vgl. die Verfahren zur Herstellung von

gebracht worden bei dem Nachweis von Weinsäure in Zitronensäure. Spindler¹⁾ hat, gestützt auf die Tatsache, daß Weinsäure durch ein Quecksilbersulfat-Kaliumbichromatgemisch sofort unter Kohlensäureentwicklung zerstört wird, das Merkurisulfat in Verbindung mit Kaliumbichromat folgendermaßen zum Nachweis von Weinsäure in Zitronensäure benutzt:

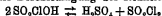
Unter Modifizierung der von Denigès zum Nachweis der Zitronensäure benutzten Reaktion werden 0,5 g der zu untersuchenden Säure in 10 ccm Wasser gelöst und 2 ccm Quecksilbersulfatlösung²⁾ hinzugefügt. Nach kurzem Aufkochen versetzt man die Flüssigkeit mit 2 ccm Bichromatlösung³⁾ und überläßt das Reaktionsgemisch sich selbst. Ist die in Untersuchung genommene Zitronensäure rein, so fällt ein gelblicher Niederschlag aus und die Lösung bleibt tagelang schwach gelb. Ist jedoch Weinsäure zugegen, so färbt sich die Flüssigkeit schmutzigbraun und zeigt bei größeren Mengen Kohlensäureentwicklung. Sobald sich der Niederschlag abgesetzt hat, erscheint die Lösung mehr oder weniger grün. Eine Verunreinigung der Zitronensäure mit 5 % Weinsäure läßt sich so noch sehr deutlich erkennen; bei kleineren Mengen dagegen muß eine Kontrollprobe mit reiner Zitronensäure angesetzt werden.

Erkennung und Unterscheidung der fetten Oele. Massie⁴⁾ hat zu diesem Zweck die Farbänderungen benutzt, welche die fetten Oele erleiden, wenn sie in Gegenwart von metallischem Quecksilber mit Salpetersäure behandelt werden. Die Wirkung der Salpetersäure auf organische Substanzen erfährt demnach offenbar eine ähnliche Steige-

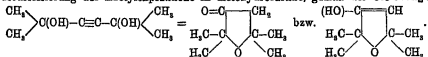
Aldehyd aus Azetylen, z. B. Grüneisen), die von Schenck u. Litzendorff, Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 2480, beobachtete Katalyse der Spaltung des Dijodazetylens:



durch Quecksilberjodid, die Beschleunigung der Reaktion:



durch Merkurisulfat, welche Ruff, Ber. d. chem. Ges. 34 (1901) 3509, aufgefunden hat, und die von Dupont, Compt. rend. 152 (1911) 1486, 153 (1911) 275, studierte Isomerisierung der Acetylenpinakone in Ketohydrofurane, gemäß der Gleichung:



¹⁾ Spindler, Chem.-Ztg. 28 (1904) 5.

²⁾ 5 g Quecksilberoxyd, 20 ccm konzentrierte Schwefelsäure und 80 ccm Wasser.

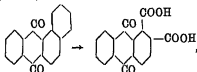
³⁾ 5 : 1000

⁴⁾ Massie, Journ. Pharm. Chim. [4] 12 (1870) 13.

rung durch Quecksilber, wie die Schwefelsäure im Kjeldahlprozeß¹⁾, oder bei den analogen technischen Verfahren zur Oxydation organischer Stoffe²⁾ sowie bei der Oxydation des Wasserstoffs³⁾ und wie das Chromsäure-Schwefelsäuregemisch⁴⁾ bei der Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen auf nassem Wege⁵⁾.

¹⁾ Siehe auch über die analogen Verwendungen, welche das Quecksilber und andere Schwermetalle und ihre Salze gefunden haben, z. B. bei dem Brunner-Messingerechen Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs auf nassem Wege [siehe auch Tangl u. v. Kereszty, Biochem. Zeitschr. 32 (1911) 268] sowie bei der Methode von Biéteau, Journ. Pharm. Chim. [7] 3 (1911) 480, zur Zerstörung organischer Substanz für den Nachweis von Giften das erwähnte, in der vorliegenden Sammlung erscheinende Spezialwerk über das Kjeldahlverfahren.

²⁾ Siehe *Allg. Teil*, S. 588; vgl. auch die der Phthalsäurebildung aus Naphthalin analoge Bildung der 1,2-Dikarbonsäure des Anthrachinons:



die Scholl, D.R.P. Nr. 241624 (1910), patentieren ließ, sowie die von Wedekind u. Co., D.R.P. Nr. 285776 vom 14. September 1909, patentierte Sulfurierung der Anthraflavinsäure in Gegenwart von Quecksilber

³⁾ Siehe hierüber die schönen Untersuchungen von Milbauer im *Allg. Teil*, S. 384, 402, 455, 558, 554. In seiner Abhandlung über die Theorie dieser Katalyse in den Ber. d. böhm. Kaiser Franz-Joseph-Akad. d. Wiss. 15 (1906) Kl. II, 38, gibt Milbauer an, daß die Maximalwirkung bei der Oxydation des Wasserstoffs mittels konzentrierter Schwefelsäure (bei 174°) nach Sättigung der Schwefelsäure mit einem löslichen Platinsalz, wahrscheinlich Platinsulfat, zu beobachten ist. Das Kompaktplatin lost sich langsamer als Platinschwamm, und dieser langsamer als Platinschwarz, und dementsprechend ist auch die katalytische Wirkung der verschiedenen Platinpräparate eine gleichartige. Durch arsenige Säure wird eine klare Platinsulfatlösung „vergiftet“.

⁴⁾ Hempel, Verhandl. d. Vereins zur Beförderung des Gewerbefleißes (1898) 460; Zeitschr. f. anal. Chem. 33 (1894) 725, 34 (1895) 191.

⁵⁾ Ohne Quecksilberzusatz gibt diese zuerst von Jüptner v. Jonstorff, Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 31 (1888) 592, zur Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen angewandte Methode zu niedrige Resultate, wenn nicht ein 800 mm langes und 0,5 cm weites, schleifenförmig umgebogenes Platinrohr oder ein mit Platinschnitzeln [siehe Chem.-Ztg. 33 (1909) 1186] oder mit Kupferoxyd beschicktes Quarzrohr eingeschaltet wird [siehe Sarnström, Jern-Kontoret's Annaler, Stockholm [N. F.] 39 (1884) 385; Berg- u. Hüttenm.-Ztg. 44 (1885) 82; Ledebur, Leitfaden f. Eisenhüttenlaboratorien, 9. Aufl. 1911, S. 85–89, Abbildung des ganzen Apparates zur Kohlenstoffbestimmung nach Sarnström, Ebenda S. 86]. Bei Zusatz von Quecksilber sind dagegen besondere Kautelen überflüssig. Immerhin mahnen die Erfahrungen, welche Ledebur bei der Verwendung eines Zusatzes von Kupfersulfat zu der Lösungsfähigkeit gemacht hat, auch bei dem

Bei aller äußeren Ähnlichkeit dürfte jedoch von einer Wesensverwandtschaft der genannten Beschleunigungen nicht die Rede sein. Da das metallische Quecksilber in Berührung mit der Salpetersäure in Merkurinitrat übergeht und da dieser Prozeß, wie schon im *allgemeinen Teil* erwähnt wurde, an die Gegenwart von Spuren salpetriger Säure in der Salpetersäure gebunden ist, so liegt es nahe, die Massiesche Reaktion in eine Reihe zu setzen mit den Farbenreaktionen, welche durch das Millonsche Reagens erzeugt werden, d. h. durch eine Lösung von Merkurinitrat, welche etwas salpetrige Säure enthält. Damit ist jedoch für die Erkenntnis des Mechanismus der Farbänderungen der fetten Öle mit Quecksilber und Salpetersäure zurzeit nicht viel gewonnen. Von der Millonschen Reaktion auf Eiweiß ist zwar bekannt, daß sie an den Tyrosinkomplex, resp. an die Oxyphenylgruppe des Eiweiß gebunden ist, wie denn die nämliche schöne Rotfärbung beim Zufügen des Reagens zu der auf einen Eiweißgehalt zu prüfenden Lösung auch vom Phenol gegeben wird, was zuerst Plugge¹⁾ festgestellt hat. Darüber hinaus ist jedoch das Studium der Reaktion kaum gediehen, und da die physikalische Chemie bisher wenig Interesse für dieselbe gezeigt hat, so kann noch nicht einmal gesagt werden, ob das Hauptgewicht der katalytischen Beschleunigung dem Gehalt des Reagens an Quecksilbersalz oder aber an salpetriger Säure zuzuschreiben ist. Im letzteren Falle könnte das Quecksilbernitrat selbst nur als Quelle der salpetrigen Säure in Betracht kommen, wie dies Moulin²⁾ für die analoge Reaktion des Pyramidons gezeigt hat; denn da bei dieser die von Pevénasse beobachtete Blaufärbung nur dann eintritt, wenn die Salpetersäure nitrose Dämpfe oder leicht zersetzliche Nitrate des Quecksilbers oder Silbers enthält, so kann man dort über die Rolle, welche die letzteren spielen, nicht im Zweifel sein.

b) Quecksilber als Induktor.

Die analytische Chemie bedient sich zweier verschiedenartiger hierhergehöriger Erscheinungen, einer jodübertragenden und einer fällungsbegünstigenden Wirkung des Quecksilbers.

gleichsinnig wirkenden Quecksilber zur Vorsicht, da dort besonders bei graphitreichem Eisen zu hohe Resultate erhalten werden. Als Ursache dieses zu hohen Ausfalls beim Kupfersulfat vermutet L e d e b u r die Bildung von schwefeliger Säure.

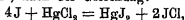
¹⁾ Plugge, Archiv d. Pharm. 228 (1890) 9.

²⁾ Moulin, Ann. Chim. anal. appl. 16 (1911) 220

Unterscheidung der trocknenden und nicht trocknenden Öle und der Nachweis einer Verfälschung des Leinöls. Die beiden Gruppen von Ölen unterscheiden sich durch ihr ungleiches Verhalten gegenüber Jod. Während die Glyceride der Leinölsäure und ihre Homologen 12 Atome Jod bzw. 6 Moleküle Jodmonochlorid aufnehmen, vermögen die Glyceride von Säuren der Ölsäurereihe nur 6 Atome Jod bzw. 3 Moleküle Jodmonochlorid zu addieren.

Wenn keine Trane zugegen sind, die sich wie die trocknenden Öle durch eine hohe Jodzahl auszeichnen, so kann man daher durch die leicht auszuführende Bestimmung der Jodzahl unterscheiden, ob ein trocknendes oder nicht trocknendes Öl vorliegt.

Für sich allein wirkt nun das Jod wie auch das Chlor bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam auf alle Fette ein, und bei höheren Temperaturen ist die Wirkung keine glatte. v. Hübl¹⁾ hat jedoch gefunden, daß eine alkoholische Jodlösung durch Sublimat veranlaßt wird, schon in der Kälte mit den ungesättigten Fettsäuren und ihren Glyceriden in Reaktion zu treten. Der Mechanismus dieser Beschleunigung besteht nach v. Hübl darin, daß sich Chlorjodadditionsprodukte bilden²⁾ nach der Gleichung:



und in dieser Form vermag das Halogen alle Doppelbindungen der Öle vollständig abzusättigen. Das Sublimat könnte man als indirekten Katalysator oder wegen der bleibenden Veränderung wohl eher als indirekten „Induktor“ der Reaktion bezeichnen, da es in chemischer Umsetzung mit dem als Reagens fungierenden Jod dieses in den aktiven Zustand, den das Chlorjod darstellt, überführt. Als direkter Katalysator für die Addition des Jods müßten dagegen die aus dem Sublimat stammenden Chloratome gelten, während seinerseits die Additionsfähigkeit des Chlors durch das anwesende Jod vermittelt wird. Anstatt die aktive Verbindung im Reaktionsgemisch durch Sublimatumsetzung darzustellen, kann die Bildung des wirksamen Stoffes auch auf anderem Wege erfolgen, und zwar kommt für die analytische Praxis die Bildung des JCl aus Jod und Jodtrichlorid in reiner Eisessiglösung in Betracht³⁾.

¹⁾ v. Hübl, Dinglers polyt. Journ. 253 (1884) 281.

²⁾ Ueber abweichende Annahmen siehe Liebermann, Ber. d. chem. Ges. 24 (1891) 4117; Schweitzer u. Lungwitz, Zeitschr. f. angew. Chem. (1895) 245.

³⁾ J. Ephraim, Zeitschr. f. angew. Chem. (1895) 254; Wijs, Ber. d. chem. Ges. 31 (1898) 291, 750; Chem. Rev. 5 (1898) 137, 6 (1899) 5; Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 5 (1902) 497, löst 9,4 g Jodtrichlorid und

Die gewöhnliche v. Hüblsche Methode¹⁾, nach welcher die Menge des freien Jods gemessen wird, welche die Fette zum Verschwinden bringen, liefert, wie Benedikt²⁾ betont, viel zuverlässigere und konstantere Werte als die Brommethode von Mills, Snodgrass und Akitt und wird auch im allgemeinen der Bestimmung der Bromzahl³⁾ nach Mc Ilhiney⁴⁾ vorgezogen.

7,2 g Jod in 1 Liter Eisessig, der nur Spuren Wasser (keinesfalls mehr als 1%) enthalten darf. [Vgl. auch die Herstellung nach Dubovitz, Chem.-Ztg. 38 (1914) 1111.] Die Lösung wird wie die weniger haltbare Jodsublimatlösung bei der Bestimmung der Jodzahl verwendet. Statt einer Lösung von Chlorjod ist auch eine analog zusammengesetzte, durch Lösen von Jod und Brom in Eisessig hergestellte von Hanus, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 4 (1901) 918, für die Bestimmung der Jodzahl in Vorschlag gebracht worden. Ueber die Zuverlässigkeit der letztgenannten, rascher als die Methode v. Hübls zum Ziele führenden Bestimmungsverfahren sind die Ansichten noch geteilt [siehe Sjölema, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genußm. 6 (1908) 631; Marcussen, Chem.-Ztg. 31 (1907) 419; Fokin, Zeitschr. f. angew. Chem. 22 (1909) 1501]

¹⁾ Nach v. Hübls Vorschrift werden zur Ermittlung der Jodzahl von trocknenden Ölen 0,2–0,8 g, von nicht trocknenden 0,3–0,4 g und von festen Fetten 0,8–1,0 g in einer mit gutgeschliffenem Glaslöffel versehenen Flasche von 200 ccm in ca. 10 ccm völlig reinem Chloroform gelöst. Hierauf läßt man 20 ccm sublimathaltiger Jodlösung zufließen, schwenkt um und gibt, wenn die Flüssigkeit nicht vollständig klar geworden ist, noch etwas Chloroform hinzu. Wenn sich das Reaktionsgemisch in kurzer Zeit beinahe ganz entfärbt, so läßt man noch weitere 5–10 ccm der Jodlösung zufließen, da die Jodmenge so groß sein muß, daß die Flüssigkeit nach 1½–2 Stunden, nach welcher Zeit die Reaktion beendet ist, noch eine intensiv braune Färbung besitzt. Nach mindestens 6stündigem Stehen gibt man 10–15 ccm Jodkaliumlösung hinzu, schwenkt um, versetzt mit 150 ccm Wasser, läßt unter häufigem Umschwenken ¼-normale Natriumthiosulfatlösung einfließen, bis die wäßrige Schicht sowohl als die Chloroformschicht fast farblos geworden ist, setzt etwas Starkekleister zu und titriert zu Ende. Eben vor oder nach dem Gebrauch bestimmt man den Titer der Jodlösung mit 10 oder 20 ccm derselben mittels Thiosulfat. Die Hüblsche Lösung ist sehr wenig haltbar. Doch läßt sich ihre Unbeständigkeit nach Waller, Chem. Ztg. 19 (1895) 1788, 1831 [siehe auch Dieterich, Chem. Rev. 4 (1897) 94 u. Pelgry, Ebenda 4 (1897) 78], durch Zusatz von 25 ccm konzentrierter Salzsäure pro Liter stark herabsetzen. Auch kann man, wie dies Fahrion, Chem.-Ztg. 15 (1891) 1791, vorgeschlagen hat, wie bei der Fehlingschen Lösung die beiden Komponenten, die Jod- und Sublimatlösung, getrennt aufbewahren und erst unmittelbar vor dem Versuch mischen. Ueber die Verwendung von Quecksilberjodid an Stelle des Sublimats siehe Gill u. Adams, Journ. Amer. Chem. Soc. 22 (1900) 12; siehe auch Kitt, Chem.-Ztg. 25 (1901) 540.

²⁾ Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wacharten, Berlin 1908, S. 147.

³⁾ Das Brom vermag sich im Gegensatz zu Jod und Chlor schon für sich allein an die Doppelbindungen zu addieren.

⁴⁾ Mc Ilhiney, Journ. Amer. Chem. Soc. 16 (1894) 275, 21 (1899) 1084, 24

Die absorbierte Jodmenge wird in Prozenten des angewandten Oeles ausgedrückt. Dieser als Jodzahl bezeichnete Wert ergibt sich bei einer Anzahl reiner Fettsäuren aus folgender Tabelle:

Fettsäure	Formel	Jod pro 100 g Fettsäure	
Hypogätsäure . .	$C_{18}H_{30}O_2$	100,00 g	—
Oelsäure . .	$C_{18}H_{34}O_2$	90,07 „	89,8—90,5
Eruksäure . .	$C_{22}H_{42}O_2$	75,15 „	—
Rizinusöl säure	$C_{18}H_{32}O_2$	85,24 „	—
Leinöl säure . .	—	201,59 „	—

Für das Leinöl ist infolge seines Gehaltes an gesättigten Verbindungen die Jodzahl niedriger, liegt jedoch bei reinen, frischen ¹⁾ Leinölen im gewöhnlichen nicht unter 170 ²⁾). Bei einer Verunreinigung der Leinsaat durch Fremdsamen kann die Jodzahl unter den normalen Durchschnittswert sinken, da die Jodzahl des Rüböls 94—106, des Senföls 103—122, des Hederichöls 105 und des Leindotteröls 135 bis 153 beträgt ³⁾. Meist sind aber diese natürlichen Verunreinigungen nicht imstande, irgendwie erhebliche Abweichungen der Jodzahl zu verursachen. Dagegen läßt sich eine absichtliche Verfälschung mit anderen Oelen, von denen außer Rüböl und Leindotteröl Baumwollsaatmehl (101—117), Maisöl (111—130), Sojabohnenöl (121—137) und Harzöl pflanzlicher Herkunft sowie Mineralöl (Jodzahl bis 14) für die Praxis in Betracht kommen, durch eine besonders im letztgenannten Fall beträchtlichere Herabsetzung der Jodzahl erkennen, während eine Verfälschung mit Tranen auf diesem Wege nicht nachgewiesen werden kann.

War die Jodlösung in genügendem Ueberschuß vorhanden, so sind in jedem Falle die erhaltenen Jodzahlen konstant. Von der Konzentration und einem Ueberschuß von Sublimat sind die Resultate innerhalb weiter Grenzen unabhängig ⁴⁾).

(1902) 1109; siehe ferner Vaubel, Zeitschr. f. angew. Chem. 23 (1910) 2077, 2078. Weitere Literatur in Benedikt-Ulzer, loc. cit. Fußnote 2, vorige Seite, S. 146.

¹⁾ Ältere Leinöle besitzen niedrigere Jodzahlen, parallel gehend mit der Zunahme der Oxy Säuren unter dem Einfluß des Luftsaauerstoffs.

²⁾ Daß auch reine Leinöle tiefere Werte für die Jodzahl zeigen können, konstatierte jedoch Meister, Färber-Ztg. 16 (1910) 17. Bei frischem, rohem Leinöl zeigte sich, daß einer niedrigen Jodzahl auch ein niedriges spezifisches Gewicht und eine niedrige Refraktionszahl entspricht und umgekehrt [siehe Wijs, Chem. Rev. 6 (1899) 31; Thomson u. Dunlop, Analyst 31 (1906) 281; Weger, Zeitschr. f. angew. Chem. 12 (1899) 298].

³⁾ Fahrion, Chemie der trocknenden Oele, 1911, S. 85; Ketel u. Antusch, Zeitschr. f. angew. Chem. 9 (1896) 581, 10 (1897) 210.

⁴⁾ Auf 2 Atome Jod muß jedoch 1 Molekül Sublimat zugegen sein. Man löst

Der fällungsinduzierende Einfluß des Quecksilbers bei der Scheidung dieses Metalls von Arsen und Antimon. Einer Fähigkeit des Quecksilbers, andere Metalle aus ihrer Lösung mitzufällen, kommt analytische Bedeutung zu; denn die Methode, Quecksilber von Arsen und Antimon durch Zusatz von Chlorammonium zu der Lösung in Schwefelkalium oder -natrium zu scheiden¹⁾, ist nicht ausführbar, wenn Zinn zugegen ist, da ein Teil dieses letzteren vom Quecksilber mitgefällt wird, während andererseits das Zinn einen Teil des Quecksilbers in Lösung hält²⁾.

c) Quecksilber als Aktivator.

Die analytischen Anwendungen der Amalgame. Von der stark reduzierenden Wirkung der Quecksilber enthaltenden Legierungen, der Amalgame, von deren Anwendung die Technik ausgiebigen Gebrauch macht³⁾, war schon im *allgemeinen Teil*⁴⁾ die Rede. Als analytisch bemerkenswert an dieser Stelle die Verwendung des Natriumamalgams zur Bestimmung der Nitrate angeführt werden. Monnier und Auriol⁵⁾ geben an, daß die Reduktion nur $\frac{1}{4}$ Stunde erfordert⁶⁾.

25 g Jod und 80 g Sublimat in je 500 ccm Alkohol (95%ig) und gibt beide Lösungen zusammen. 25 ccm des Gemisches werden dem in 15 ccm Chloroform gelösten Oel (eventuell wird etwas Alkohol zugesetzt), von welchem Fahrion, wenn es sich um Leinöl handelt, nur ca. 0,15 g verwendet, zugesetzt, umgeschüttelt und 24 Stunden sich selbst im Dunkeln überlassen, da nach Fahrion, Chem.-Ztg. 16 (1892) 1472, bei Einwirkung des direkten Sonnenlichts zu hohe Werte erhalten werden. Danach setzt man 15 ccm 10%ige Jodkaliumlösung und 100 ccm Wasser zu und titriert mit der Thiosulfatlösung. Die der Jodaufnahme entsprechende Differenz der Anzahl Kubikzentimeter Thiosulfatlösung des blinden und des mit Oel angestellten Versuches ergibt, mit dem Titer der Thiosulfatlösung und 100 multipliziert und der Anzahl Milligramm Oel dividiert, die Jodzahl.

¹⁾ de Koninck, Lehrb., loc. cit. Bd. 2, Berlin 1904, S. 211.

²⁾ Polstorff u. Bülow, Archiv d. Pharm. 229 (1891) 292; v. Uslar, Zeitschr. f. anal. Chem. 34 (1895) 391.

³⁾ So reduzieren die Farbenfabriken vorm. Bayer u. Co., Elberfeld, D.R.P. Nr. 241896 vom 21. Oktober 1910, das Azeton zu Pinakon mit Hilfe von amalgamiertem Aluminium, und zwar wird die Reduktion durch Zusätze, wie Halogene, Chloral, Chloro- und Bromoform, begünstigt. Eine Aktivierung des Aluminiums erst im Moment des Gebrauchs hat die chemische Fabrik Griesheim-Elektron, Frankfurt a. M., D.R.P. Nr. 229162 vom 17. Januar 1909, patentieren lassen. Das wirksame Dauerpräparat wird durch Vermischen des Aluminiums mit Quecksilberoxyd und Aetznatron hergestellt.

⁴⁾ S. 281, 282, 438, 441, 445, 471.

⁵⁾ Monnier u. Auriol, Archiv des Sciences phys. et nat. de Genève [3] 31 (1894) 352.

⁶⁾ Siehe über die Nitratbestimmung durch aktivierte Metalle S. 414—417.

Ferner hat sich Kohn-Abrest¹⁾ mit der Verwendung des amalgamierten Aluminiums in der chemischen Analyse befaßt und mit Hilfe dieser Kombination Tannin aus Tanninlösungen ausgefällt, eine Wirkung, durch die selbst dunkle Eichenrindenauszüge entfärbt werden²⁾.

Der Nachweis von Sublimat in Kalomel. Eine rasch auszuführende und charakteristische Reaktion auf Sublimat, welche Bonnewyn³⁾ zur Prüfung des Kalomels auf die gefährliche Beimischung angegeben hat, ist möglicherweise ebenfalls katalytischer Natur. Diese Reaktion besteht darin, daß mit Sublimat verunreinigter Kalomel nach der Befechtung mit einigen Tropfen Alkohol auf einer blanken Messerklinge einen tiefschwarzen Flecken hervorruft, der nur durch längeres Reiben mit einem harten Gegenstand entfernt werden kann. Reiner Kalomel vermag dagegen, selbst beim Reiben, keine derartige Erscheinung hervorzurufen. Diese Reaktion ist so empfindlich, daß noch $\frac{1}{50000}$ Sublimat im Kalomel nachgewiesen werden kann.

Die analytische Anwendung der Bleikatalyse.

a) Das Blei und seine Verbindungen als Sauerstoffüberträger.

Die Prüfung der Oele. Nachdem schon Chevreul⁴⁾ die analytisch wichtige Tatsache aufgefallen war, daß Leinöl auf einer Bleiplatte ausgebreitet rascher trocknet als auf einer Platte aus anderem Metall (Eisen, Messing, Zink) oder einer solchen aus Glas, Porzellan oder Gips, hat Livache⁵⁾ gefunden, daß die trocknenden Oele, die für sich allein zur Erreichung der Maximalsauerstoffabsorption längere Zeit⁶⁾ beanspruchen, in Gegenwart von feinverteiltem Blei⁷⁾ in späte-

¹⁾ Kohn-Abrest, Bull. de l'Assoc. d. chim. de Sucr. et dist. 28 (1911) 988; siehe ferner Derselbe, Bull. Soc. Chim. de France [4] 7 (1910) 277.

²⁾ Kohn-Abrest zieht außerdem die Anwendbarkeit des amalgamierten Aluminiums für die Abwässerreinigung in Betracht.

³⁾ Bonnewyn, Archiv d. Pharm. [2] 121 (1864) 52.

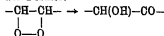
⁴⁾ Chevreul, Traité des corps gras d'origine animal, 1828, zitiert nach Fahrion, Die Chemie der trocknenden Oele, 1911, S. 1, 189.

⁵⁾ Livache, Mont. scient. [8] 13 (1888) 268, 299; Vernis et huiles siccatives, S. 178.

⁶⁾ Für reines Leinöl beträgt die Trockenzeit nach Fahrion, Trocknende Oele, 1911, S. 182, 3—7 Tage, wenn die Schichtdicke 1 mg pro Kubikzentimeter nicht übersteigt. Die ältere Angabe Mulders, daß die Trockenzeit Monate beanspruche, führt sich darauf zurück, daß dieser Forscher das Öl zu dick aufstrich. Die zunächst gebildete oberflächliche Haut verhindert, resp. verlangsamt

stens 3 Tagen mit Sauerstoff völlig gesättigt sind. Das Bleipräparat, welches bei diesem Prozeß als Katalysator fungiert, wird aus einer

dann das Herantreten des Sauerstoffs an die tiefer gelegenen Oelschichten und damit zugleich die durchgreifende Trocknung, als deren Voraussetzung die Anlagerung von molekularem Sauerstoff an die Doppelbindung der ungesättigten Oelsäure unter primärer Bildung von Peroxyden (Peroxysäuren), die sich weiterhin in Ketoxysäuren, gemäß der Formel:



umlagern können, zu betrachten ist. [Siehe darüber Fahrion, loc. cit. diese Fußnote. das Kapitel: Chemismus des Trockenprozesses S. 158 ff.; Derselbe, Zeitschr. f. angew. Chem. 20 (1907) 356, 23 (1910) 722; Chem.-Ztg. 28 (1904) 1196; Genthe, Zeitschr. f. angew. Chem. 19 (1906) 2088, 2092, 2093; vgl. auch das von Engler u. Frankenstein, Ber. d. chem. Ges. 34 (1901) 2988, studierte analoge Verhalten des Dimethylfulvens bei der Autoxydation sowie die Arbeiten von Holde u. Marcusson, Ebenda 36 (1903) 2657, über die Bildung der Ketoxystearinsäure aus Oelsäure und diejenigen von Orloff, Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. 42 (1910) 658.]

Sind Sikkative zugegen, d. h. nach Weger, Chem. Rev. 4 (1897) 285, „Substanzen, welche einem trocknenden Öl die Fähigkeit erteilen können, rascher zu trocknen, als es das an und für sich zu tun vermag“, Substanzen also, deren technische Repräsentanten Blei- oder Manganverbindungen (auch Cer nach einem Patent von Ulzer) sind (siehe ferner die auf die Sikkative bezügliche Fußnote im folgenden), so beträgt die Trockenzeit, je nach den äußeren Bedingungen, wie Schichtdicke, Belichtung (siehe auch das Kapitel: Katalyse durch Licht) 6 Stunden bis 1 Tag (Fahrion, Trocknende Öle, loc. cit. diese Fußnote, S. 182), ja Fokin, Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. 39 (1907) 307, 40 (1908) 276, gelang es sogar durch geeignete Katalysatoren die Trockenzeit des Leinöls von 4—5 Tagen auf 2—3 Stunden herabzudrücken. Fokin ordnet die Sikkative nach ihrer Trockenkraft in die Reihe: Kobalt, Mangan, Chrom, Nickel, Eisen, Platin, Palladium, Blei, Kalzium, Baryum, Wismut, Quecksilber, Uran, Zinn, Kupfer, Zink, Vanadin; doch stimmt mit den Verhältnissen der Praxis weit besser die Reihenfolge, welche Meister, Färber-Ztg. 14 (1908) 153, aufgestellt hat.

Sikkativ	Trockenzeit in Stunden	Gewichtszunahme %
Mangan	12	17,4
Blei	26	9,4
Zink	30	6,5
Kalzium	32	6,0
Kobalt	36	5,9
Kupfer	46	4,9
Eisen	60	4,1
Strontium	75	2,9
Kadmium	76	4,7
Nickel	77	3,1

Bleiazetatlösung durch ein Zinkstäbchen oder eine Zinkplatte ausgefällt¹⁾, mit Wasser gründlich gewaschen, mit Alkohol und Aether nachgespült und im Vakuum über Schwefelsäure während 2—3 Tagen getrocknet²⁾.

1 g dieses Bleipulvers wird nun auf einem großen Uhrglas ausgebreitet und dasselbe gewogen. Dann gibt man 0,5—0,7 g³⁾ des zu prüfenden Oeles vorsichtig aus einer Pipette hinzu, und zwar in der Weise, daß zwischen den einzelnen Oeltropfen eine Zone des Bleipulvers unbefeuchtet bleibt. Nun wird das Uhrglas wiederum gewogen und dann bei mittlerer Temperatur in einem möglichst hellen⁴⁾, trockenen Raum sich selbst überlassen. Nach 18 Stunden ungefähr beginnt bei den trocknenden Oelen sowie den freien Fettsäuren Gewichtszunahme, und nach 3 Tagen etwa ist Gewichtskonstanz eingetreten. Nichttrocknende Oele brauchen dagegen 4—5 Tage, bis sich eine geringe Gewichtszunahme bemerklich macht, und erst nach mehreren Monaten beträgt die Gewichtszunahme 4—5 %. Die durch den aufgenommenen Sauerstoff verursachte Gewichtszunahme, die scheinbare Sauerstoffzahl⁵⁾, bildet nun für irgend ein Oel eine cha-

Sikkativ	Trockenzzeit in Stunden	Gewichtszunahme %
Aluminium	85	2,8
Magnesium	85	2,8
Barnum	86	2,4
Zinn	87	2,6
Chrom	95	2,0
Quecksilber	115	1,7
Wismut	117	1,8
Robes Leinöl	121	0,98

Andere Oele trocknen mit und ohne Sikkative um so langsamer, je niedriger ihre Jodzahl ist, doch gibt Andés, Chem. Rev. 10 (1908) 199, an, daß die Trockenfähigkeit eines zur Hälfte mit Leindotterbl verschnittenen Leinöls, trotz der niedrigeren Jodzahl nicht geringer sei als die Trockenkraft der reinen Leinole.

¹⁾ Denselben Dienst wie Blei leistet Kupferpulver.

²⁾ Wird Kupfer verwendet, so fällt man dasselbe durch eine Eisenplatte aus Lösungen seiner Salze aus.

³⁾ Die letzten Aetherspuren entfernt man dadurch, daß man das Blei 2 Stunden an der Luft liegen läßt.

⁴⁾ Man darf nach Llvache $\frac{2}{3}$ des Bleigewichts an Oel verwenden.

⁵⁾ Direktes Sonnenlicht ist jedoch zu vermeiden.

⁶⁾ Fahrion, Trocknende Oele, loc cit. S 186, hat gegendber seinem

rakteristische Größe, die als Kriterium für seine Reinheit dienen kann. Livache hat den Satz aufgestellt: „Je stärker trocknend ein Oel ist, desto rascher nimmt es Sauerstoff aus der Luft auf, desto größer ist die Gewichtszunahme nach einer bestimmten Zeit“¹⁾.

Die folgende Zusammenstellung²⁾ illustriert die Gewichtszunahme und damit die Trockenfähigkeit einer Anzahl Oele:

Gewichtszunahme

	nach 2 Tagen	nach 7 Tagen	der Fett- säuren nach 8 Tagen
	%	%	%
Leinol	14,8	—	11,0
Nußöl	7,9	—	6,0
Mohnöl	6,8	—	3,7
Kotlonöl	5,9	—	0,8
Bucheckernöl . .	4,8	—	2,6
Kolzaöl	0,0	2,9	2,6
Sesamol	0,0	2,4	2,0
Erdnußöl	0,0	1,8	1,3
Rüböl	0,0	2,9	0,9
Oliveöl	0,0	1,7	0,7

Für Trane hat Jean³⁾ nach dreitägigem Stehen in trockener Luft⁴⁾ folgende Gewichtszunahmen erhalten:

Walfischtran	8,266 %
Japanischer Tran . . .	8,194 „
Lebertran	6,388 „

früheren Vorschlag [Chem.-Ztg. 17 (1898) 1458] die Gewichtszunahme in Prozenten des Oels ausgedrückt, als Sauerstoffzahl zu bezeichnen, eine Unterscheidung zwischen diesem als scheinbare Sauerstoffzahl präzisierten Wert, der, wie schon Cloez, Bull. Soc. Chim. Paris [Nouv. Ser.] 3 (1885) 41, annahm, als Differenz der Gewichtszunahme durch die stattgefundene Sauerstoffabsorption und des durch das Entweichen flüchtiger Oxydationsprodukte bedingten Gewichtsverlustes zu betrachten ist, und der wahren Sauerstoffzahl postuliert, welche letztere die in Prozent des Oels ausgedrückte Gesamtmenge Sauerstoff darstellt, die sich bei der Autoxydation des Oeles beteiligt.

¹⁾ In ähnlicher Weise hat sich Lippert, Zeitschr. f. angew. Chem. 12 (1899) 518, hierüber geäußert. Er sagt: „Das Trocknen eines Oels geht Hand in Hand mit der Sauerstoffaufnahme. Je schneller die Sauerstoffaufnahme beginnt, desto besser das Austrocknen, und je schneller das Maximum erreicht ist, desto schneller auch das Durchtrocknen.“

²⁾ Benedikt-Ulzer, Analyse der Fette und Wachsarten, 5. Aufl. 1908, S. 595.

³⁾ Jean, Monit. scient. 15 (1885) 891.

⁴⁾ Man stellt das Uhrglas neben Schwefelsäure unter eine Glasglocke.

Menhadentran	5,454 %
Spermazethöl	1,629 „

Die Zuverlässigkeit der Methode von Livache ist jedoch von verschiedenen Seiten in Zweifel gezogen worden. Zunächst hat Chenevri¹⁾ auf die mit den äußeren Bedingungen erheblich schwankenden Werte hingewiesen, worauf Livache²⁾ die strenge Einhaltung der von ihm angegebenen Vorschrift und die Verwendung seiner Methode nur zu vergleichenden Bestimmungen anempfahl. Nichtsdestoweniger mehrten sich die Kritiker des Verfahrens. Lippert³⁾ fand höhere Sauerstoffzahlen als Livache. Weger⁴⁾ prüfte die Methode mit ebensowenig befriedigendem Ergebnis, und nach Bishop⁵⁾ soll dieselbe nur beim Leinöl, das allerdings in der Praxis am häufigsten vorliegt, brauchbare Resultate liefern, wenn als Sikkativ Bleipulver in Anwendung kommt. Allgemein anwendbar wird jedoch das Verfahren, wie der letztgenannte Autor angibt, wenn Manganresinat als Katalysator benutzt wird⁶⁾.

Auch hat Lippert⁷⁾ mit Kupferpulver günstigere Ergebnisse erzielt, wenn er 8–10 g davon auf Glasschalen von 10–12 cm Durchmesser verteilte und darauf 60 Tropfen des Oels in solcher Weise schichtete, daß keine Berührung der einzelnen Tropfen stattfand. Je nach den Umständen wurde das Gewichtsmaximum am 2., 3 oder 4. Tag erhalten:

Sauerstoffzahl	Flandrisches Lackleinoil	Lackleinoil auf 305° erhitzt	Indisches Leinoil alt	Holländisches Lackleinoil	Deutsches Leinoil frisch
nach 1 Tag	—	—	14,3	9,1	1,2
„ 2 Tagen	13,5	11,4	16,6	17,6	12,5
„ 3 „	13,7	17,4	15,7	17,4	—
„ 4 „	12,1	17,9	—	—	19,3

Immerhin scheinen sich auch nach der ursprünglichen Methode von Livache die Resultate nicht schlecht zu stellen, wenn man ge-

¹⁾ Chenevri¹⁾, Monit. scient. 13 (1883) 268, 299; Compt rend. 96 (1883) 260.

²⁾ Livache, Monit. scient. [4] 2 (1888) 1180, 1185

³⁾ Lippert, Zeitschr. f. angew. Chem. 10 (1897) 485.

⁴⁾ Weger, Chem. Revue 5 (1898) 246.

⁵⁾ Bishop, Journ. Pharm. Chim. [6. ser.] 3 (1896) 55.

⁶⁾ Siehe im folgenden.

⁷⁾ Lippert, Chem. Revue 6 (1899) 65

mäß dem Vorschlag von Borries¹⁾ die zu prüfende Leinölquantität auf 0,2—0,4 g reduziert. Nach 24 Stunden wurden so Sauerstoffzahlen bis 13,9, nach 51 Stunden Sauerstoffzahlen bis 15,5 erhalten.

Um die Bestimmung der Sauerstoffzahl bzw. der Trockenfähigkeit eines Oeles den Verhältnissen der Praxis möglichst anzupassen, wurde in der Folge auch das alte Muldersche Tafelverfahren in verschiedenen Modifikationen angewandt²⁾, wobei die Gewichtszunahme von Tafeln aus gewöhnlichem Blech³⁾, Aluminium⁴⁾ oder Glas⁵⁾, die einen dünnen Oelaufstrich erhalten haben, in bestimmten Zeitintervallen ermittelt wird. Das Gewichtsmaximum fällt mit dem „Hart-trocknen“ des Aufstrichs zusammen.

An Stelle der scheinbaren Sauerstoffzahl hat zunächst Fox⁶⁾ die wahre Sauerstoffzahl bestimmt. Er erhitzte etwa 1 g des zu prüfenden Oeles im verschlossenen, zuvor mit Sauerstoff beschickten Glasrohr mit 0,5 g präzipitiertem Blei auf 104,4° C und maß direkt die Menge des nicht absorbierten Sauerstoffs. Pro 1 g Oel wurden die nachfolgend angegebenen Sauerstoffvolumina⁷⁾ absorbiert:

Baltisches Leinöl . . .	191	ccm
Andere Leinöle . . .	126—196	„
Kottonöl . . .	24,6	„
Rüböl . . .	20,0	„
Olivensöl . . .	8,2—6,7	„

Hierauf hat Borries (loc. cit.) die wahre Sauerstoffzahl in der Weise ermittelt, daß er einen mit einer Hempelschen Bürette in Verbindung stehenden mit Sauerstoff gefüllten Kolben mit einer abgewogenen Menge Leinöl und dem Katalysator⁸⁾ beschickt und das

¹⁾ Borries, Inaug.-Dissert., Leipzig 1902

²⁾ Vgl. auch die Versuchsanordnung von Sabin, Journ. Soc. Chem. Ind. 25 (1906) 578

³⁾ Mulder sowie Lippert, Zeitschr. f. angew. Chem. 11 (1898) 412.

⁴⁾ Henriques, Zeitschr. f. angew. Chem. 11 (1898) 699; Lippert, Ebenda 12 (1899) 540.

⁵⁾ Weger, Chem. Revue 4 (1897) 315, 5 (1898) 213; Zeitschr. f. angew. Chem. 11 (1898) 490; Lippert, Ebenda 18 (1905) 95; Kühl, Pharm. Zentralh. 51 (1910) 187.

⁶⁾ Fox, Analyst 8 (1883) 117; Zeitschr. f. anal. Chem. 23 (1884) 484.

⁷⁾ Da das Gewicht von 1 ccm Sauerstoff 1,4292 mg beträgt, berechnet sich die Sauerstoffzahl des baltischen Leinöls zu 27,8.

⁸⁾ Bleipulver oder das auch bei diesen Versuchen, und zwar besonders in der Form von borsaurem Manganoxydul, stärker wirksame Mangan

Volumen des absorbierten Sauerstoffs am Eudiometer abliest. Genthe¹⁾ mißt statt dessen die Druckverminderung am Manometer, welche durch 0,800 g Leinöl (auf einem rundgebogenen Filterpapier [30/10] verteilt) verursacht wird. Die den Reaktionsverlauf darstellende Kurve ist S-förmig, wie denn auch Ostwald²⁾ den Trockenprozeß des Leinöls als eine Autokatalyse, die der Ostwaldschen Formel³⁾:

$$\frac{dx}{dt} = k(m + x)(a - x)$$

folgt, erkannt hat.

Wie die von Fox erhaltenen wahren Sauerstoffzahlen erwarten lassen, äußert sich ein Verschneiden des Leinöls mit den von ihm untersuchten anderen Oelen in einer Herabsetzung der Sauerstoffzahl, und in noch ausgeprägterem Maße ist dies bei einer Verfälschung des Leinöls mit Mineralöl⁴⁾ der Fall, da das letztere zur Sauerstoffaufnahme nicht befähigt ist. Trotzdem das mit Mineralöl versetzte Leinöl nicht langsamer, ja unter Umständen sogar rascher zu trocknen scheint als reines Leinöl, ist gerade dieser Zusatz, wie Lippert⁵⁾ gezeigt hat, besonders schädlich.

Die Sauerstoffzahl oder das Gewichtmaximum allein bietet jedoch nicht immer einen sicheren Anhaltspunkt⁶⁾. Die Verfälschung von Leinölfirnissen⁷⁾ mit Harzölen läßt sich z. B. nicht mit Sicherheit nur durch die Sauerstoffzahl nachweisen; denn Weger⁸⁾ hat beobachtet, daß die Harzöle, welche, der Luft ausgesetzt, für sich allein in dünner Schicht an Gewicht verlieren, in Gegenwart von Sikkativen so viel Sauerstoff absorbieren, daß sie ein höheres Gewichtmaximum erreichen als Leinölfirnisse⁹⁾ (bis 26 %).

Wie Lippert¹⁰⁾ gefunden hat, wird dagegen die Sauerstoffzahl

¹⁾ Genthe, Zeitschr. f. angew. Chem. 19 (1906) 2087, 2098.

²⁾ Ostwald, Zeitschr. f. Elektrochem. 11 (1906) 944.

³⁾ Siehe *Allg. Teil*, S. 207 ff

⁴⁾ Lippert, Zeitschr. f. angew. Chem. 12 (1899) 541.

⁵⁾ Lippert, Chem. Revue 17 (1910) 215.

⁶⁾ Siehe S. 482.

⁷⁾ Siehe über die Prüfung der Trockenfähigkeit von Firnissen auch Amsel, Ueber Leinöl und Leinölfirnis, Zurich 1895; Zeitschr. f. angew. Chem. 8 (1895) 78.

⁸⁾ Weger, Chem. Revue 5 (1898) 2, 218, 287, 241, 250; Zeitschr. f. angew. Chem. 11 (1898) 507, 614; Lippert, Ebenda 10 (1897) 306, 11 (1898) 433, 12 (1899) 513, 13 (1900) 133, 16 (1903) 365, 369.

⁹⁾ Analog liegen die Verhältnisse für Kolophonium und andere Sauerstoff absorbierende Harze [siehe Weger, Chem. Revue 5 (1898) 237, 241; Fahlion, Zeitschr. f. angew. Chem. 20 (1907) 356].

¹⁰⁾ Lippert, Zeitschr. f. angew. Chem. 12 (1899) 513, 13 (1900) 133.

ausschlaggebend, sobald man den zeitlichen Faktor mitberücksichtigt; d. h. sobald die Sauerstoffabsorption in gewissen Zeitabständen ermittelt wird und also die einzelnen Phasen in der Trockendauer verfolgt werden. Bei dieser Arbeitsweise tritt der katalytische Charakter der Methode besonders klar zutage.

Die Sauerstoffaufnahme eines Oeles kann auch indirekt dadurch ermittelt werden, daß man die von v. Hübl (loc. cit.) erhaltenen Jodzahlen¹⁾ mit $\frac{16}{254} = 0,063$ multipliziert²⁾.

Die Nebeneinanderstellung der experimentell ermittelten und der aus der Jodzahl berechneten Sauerstoffaufnahme läßt einen gewissen Zusammenhang erkennen, wie dies ja auch zu erwarten ist, da der Grad der Jodaufnahmefähigkeit wie der Grad der Sauerstoffaufnahme-fähigkeit, welche letztere, wie erwähnt, die Trocknung der Oele ermöglicht, von der Zahl der Doppelbindungen im Molekül abhängt. Von einer Uebereinstimmung der Werte kann aber nicht die Rede sein³⁾.

Oel	Sauerstoff- aufnahme direkt bestimmt	Sauerstoff- aufnahme aus der Jodzahl berechnet
	%	%
Leinöl	14,8	9,9
Nußöl	7,9	9,0
Mohnöl	6,8	8,6
Kottonöl	5,9	6,7

b) Die Bleikatalyse des Wasserstoffperoxyds.

Bestimmung des Wasserstoffperoxyds. Jones⁴⁾ bestimmt den Wasserstoffperoxydgehalt einer Flüssigkeit gasvolumetrisch durch Zersetzung mittels Mennige, die im Ueberschuß vorhanden sein muß. Auch umgekehrt läßt sich der aktive Sauerstoff der Mennige mit Hilfe von Wasserstoffperoxyd bestimmen, wie Schloßberg⁵⁾ gefunden hat.

¹⁾ Benedikt, S 196 seines im vorigen zitierten Werkes.

²⁾ 1 Atom Sauerstoff entspricht 2 Atomen Jod.

³⁾ Die Resultate sollen nach v. Hübl besser übereinstimmen, wenn als Sikkativ statt des Bleis Kupferpulver verwandt wird.

⁴⁾ Jones, Chem. Zentralbl. [4] 2 (1890) 1027.

⁵⁾ Schloßberg, Verwendung des Wasserstoffperoxyds in der Maßanalyse, Zeitschr. f. anal. Chem. 41 (1902) 735.

Liegen Bleisalze vor, so werden dieselben erst mit Brom und Kalilauge zu Bleiperoxyd oxydiert, und dieses wird mit angesäuertem Wasserstoffperoxyd zusammengebracht¹⁾.

c) Das Blei als Induktor von Fällungsreaktionen

Das Schwefelblei, welches bei der Titration des Bleis nach Domonte²⁾ auf Zusatz einer titrierten Schwefelnatriumlösung zu der überschüssige Kalilauge enthaltenden Bleilösung ausfällt, reißt Alkalisulfid mit, wodurch die Ungenauigkeit der Methode bedingt ist³⁾.

Die analytische Anwendung der Mangankatalyse.

a) Das Mangan und seine Verbindungen als Sauerstoffüberträger.

Theorie des Trockenprozesses der Oele. Eine der interessantesten Anwendungen repräsentiert die schon im vorigen in ihren Beziehungen zu der analogen Verwendungsart des Bleis gestreifte Beschleunigung⁴⁾, welche der Trocknungsprozeß der Oele durch die Gegenwart von Manganverbindungen erfährt. Wie erwähnt, haben die Untersuchungen von Ostwald (loc. cit.) und Genthe (loc. cit.) ergeben, daß dieser Vorgang autokatalytischer Natur ist, und zwar zeigte Genthe, daß der Autokatalysator neben dem Sikkativ⁵⁾ entsteht,

¹⁾ Im Gemisch mit Schwermetallen bestimmt man Bleiperoxyd in der Weise, daß man Blei mit Schwefelsäure ausfällt, den Niederschlag in einem Becherglas mit Salzsäure kocht und die entstandene Lösung zur Trockene verdampft, mit Wasser und einigen Tropfen Salzsäure aufnimmt, mit Bromwasser und Kalilauge oxydiert und nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mittels Wasserstoffperoxyd bestimmt.

²⁾ Siehe H. Schwarz, Ueber die Maßanalyse, Braunschweig 1850, S. 86.

³⁾ de Koninck, Lehrbuch, loc. cit. Bd. 2, S. 61.

⁴⁾ Siehe Fußnote 8, S. 433.

⁵⁾ Ueber die schon S. 429 u. 430 erwähnten Sikkative siehe außer den grundlegenden Arbeiten Mulders: Fahrion, Trocknende Oele, loc. cit. S. 181 ff. und Livache, loc. cit.; Liebig, Ann. Chem. 33 (1839) 110; Barriol u. Jean, Compt. rend. 36 (1853) 577; Schubert, Polyt. Zentralbl. 1855, 571; Binka, Ebenda 1860, 1071; Geiß, Chem. Zentralbl. 1864, 836; Castela, Bull. Soc. Chim. Paris 50 (1889) 645; Weger, Zeitschr. f. angew. Chem. 9 (1896) 531, 10 (1897) 401, 403, 542, 547, 561, 11 (1898) 508, 12 (1899) 300, 332; Chem. Revue 5 (1898) 1, 2, 4, 214, 219, 236; Rütgers, D.R.P. Nr. 88616; Malcapine, Charitechkoff, Westn. Schirow 2 (1901) 165; Vulté u. Gibson, Journ. Amer. Chem. Soc. 24 (1902) 215; Endemann u. Paisley, Ebenda 29 (1903) 68; Ulzer, Chem. Revue 10 (1903) 278; Fawsitt, Journ. Soc. Chem. Ind. 22 (1903) 538; van Zoul, Oil, Paint and Drug Reporter (1903) 26; Fahrion, Chem.-

welch letzteres Genthe nur als Pseudokatalysator betrachtet. Nach Genthes Auffassung wäre der Autokatalysator ein organisches Peroxyd, welches sich im Verlauf des Autoxydationsprozesses, der das Wesen des Trocknungsvorgangs ausmacht, bildet. Die Sikkative würden nur indirekt katalytisch fungieren, indem sie die Bildung des aktiven Peroxyds beeinflussen.

Diese Theorie wird einmal durch Genthes eigene Versuche gestützt, der im Benzoylperoxyd, im „ozonisierten“ Terpentinöl¹⁾ und ähnlichen Peroxyd führenden Stoffen starke Beschleuniger des Trocknens erkannte und aus Leinöl selbst wirksame Peroxyde unter dem Einfluß des Uviollichtes zu erzeugen vermochte²⁾, Peroxyde, die auch für die starke Beschleunigung des Trockenprozesses im Licht verantwortlich gemacht werden müssen. Ferner spricht dafür die leichtere Trocknung von Oelen, denen schon Gelegenheit zur Sauerstoffaufnahme gegeben wurde und die Angaben über die Sikkativeigenschaften oxydierender Stoffe, wie des von Lidoff³⁾ zu diesem Zweck empfohlenen Ammoniumnitrats und vor allem des Ozons. So soll als Sikkativ selbst für bei gewöhnlicher Temperatur⁴⁾ nicht trocknende Oele nach Sperry⁵⁾ Platinmohr + Ozon fungieren, welch letzterem auch von Engledue⁶⁾ sowie Schrader und Dumcke⁷⁾ firnisbildende

Ztg. 28 (1904) 1199; Zeitschr. f. angew. Chem. 23 (1910) 724; Ostwald, Zeitschrift f. Elektrochem. 11 (1906) 944; Genthe, Zeitschr. f. angew. Chem. 19 (1906) 2087; D.R.P. Nr. 195 668; Taub'ler, Chem.-Ztg. 30 (1906) 1252; Petroff, Seifensieder-Ztg. 33 (1906) 921; Meister, Färber-Ztg. 12 (1907) 1614, 14 (1909) 158, 781; Steenberg, Ebenda 12 (1907) 669, 671; Pardeller, Seifensieder-Ztg. 36 (1909) 1256; Fokin, loc. cit. und Zeitschr. f. angew. Chem. 22 (1909) 1451; Blackler, Farber-Ztg. 15 (1910) 1598; Davidson, Ebenda 14 (1909) 586; Coate u. Andrews, Analyst 35 (1910) 154.

¹⁾ Siehe demgegenüber jedoch die entgegengesetzten Befunde von Mühle, Farben-Ztg. 16 (1911) 1098, 1812, 1878 und Herbig, Ebenda 16 (1911) 1648. Der erstgenannte Forscher hat aus diesem Befund auf die Einsetzbarkeit des Terpentins durch Petrodestillate geschlossen, was allerdings Herbig bestritt. Was die Wirkung des Grundpigments im Leinöl auf die Trockenfähigkeit betrifft, die von Sabin, Journ. of Ind. and Engin. Chem. (1910) 84, behauptet worden ist, so sei an dieser Stelle bemerkt, daß Gardner, Ebenda (1911) 628, nur für Blei und Zink einen derartigen Einfluß nachweisen konnte.

²⁾ Genthe, D.R.P. Nr. 195 668.

³⁾ Lidoff, Seifensieder-Ztg. 33 (1906) 885.

⁴⁾ Bei höherer Temperatur trocknen nach Livache, Compt. rend. 120 (1895) 842, auch diese.

⁵⁾ Sperry, D.R.P. Nr. 125 189.

⁶⁾ Engledue, Journ. Soc. Chem. Ind. 17 (1898) 1101.

⁷⁾ Schrader u. Dumcke, zitiert nach Fahlion, loc. cit. S. 213.

Eigenschaften zugeschrieben werden. Durch die Peroxydtheorie wird aber zugleich eine außerordentlich interessante Beziehung zu einer scheinbar weit entlegenen Körperklasse hergestellt, den natürlichen Oxydasen. Die Beziehung ist so eng, daß man geradezu von einer Identität sprechen dürfte; zum mindesten handelt es sich um eine Analogie, die bis in die feinsten Feinheiten von Eigenschaften und Wirkungsart hineinspielt. Besonders die folgenden Vergleichspunkte scheinen mir in dieser Hinsicht bedeutungsvoll zu sein. Hier wie dort fungiert ein Mangansalz als Hilfstoff bzw. als Koferment. Es sind insbesondere Mangansalze schwacher organischer Säuren, die Resinate, Succinate usw., die einerseits als Sikkative, anderseits als Oxydasen Hervorragendes leisten. Doch ist in beiden Fällen nicht das Mangan der primär wirksame Bestandteil, sondern ein organisches Peroxyd. Hier wie dort endlich ist die Wirkung prinzipiell die gleiche. Die sikkative Fähigkeit imponiert als ein Spezialfall der Oxydasewirkung, die dann zutage tritt, wenn ein Substrat mit dem Peroxyd unter Bildung fester Körper reagiert. Unter solchen Bedingungen wirkt die Lakkase des Lackbaumes, sie fungiert, wie schon ihr Name andeutet, als natürliches Sikkativ.

Wie bei den Lakkasen die Theorie von Bach ¹⁾ das meiste für sich hat, wonach die primäre Reaktion durch das Peroxyd der Oxydase bedingt wird, während das Mangansalz die Eliminierung von hemmenden Endprodukten jener ersten Reaktion besorgt, so dürfte auch bei den Sikkativen der Technik dieser Reaktionsmechanismus den komplizierten Verhältnissen beim Trocknungsprozeß gerecht werden. Auch konnte vielleicht das hochentwickelte Studium der natürlichen Lakkasen, welches Bertrand ²⁾ angebahnt hat, neue Anregungen für die Verbesserung von Sikkativen bringen, die man unter den Mangansalzen kompliziert gebauter amphoterer Elektrolyte, Eiweißstoffe usw. in reicher Auswahl findet.

Um zu den Anwendungen im Gebiet der analytischen Praxis zurückzukehren, wäre den früheren Ausführungen (S. 430—434) an dieser Stelle nur noch anzureihen:

Bishops Verfahren zur Prüfung der Oele. Nach Bishops (loc. cit.) Vorschrift wird das zu untersuchende Oel über gefällter Kiesel-

¹⁾ Bach, siehe *Allg. Teil*, S. 550.

²⁾ Bertrand, siehe *Allg. Teil*, S. 549.

säure in Gegenwart von Manganresinat¹⁾ eingetrocknet. Das käufliche Manganresinat muß für den Gebrauch gereinigt werden, was dadurch geschieht, daß man dasselbe in Aether oder Petroläther löst, die Lösung filtriert und verdunsten läßt. Der Verdunstungsrückstand wird gepulvert und in einem verstopften Glasgefäß aufbewahrt.

Die Ausführung des Verfahrens geschieht in der Weise, daß man 5—10 g des Oeles in einer Schale abwägt, mit 2 % ihres Gewichtes Manganresinat versetzt und auf dem Wasserbad unter Umrühren bis zur Lösung erwärmt. Nach dem Erkalten tropft man 1,02 g des Oelresinatgemisches²⁾ in eine flache, tertierte Porzellanschale, in der sich 1 g präzipitierte Kieselsäure und ein Rührstäbchen befinden. Die Masse wird nach dem gründlichen Mischen auf dem Boden der Schale ausgebreitet und bei 17—25° C, wenn es sich um trocknende Oele handelt (bzw. bei 20—30°, wenn andere Oele vorliegen), sich selbst überlassen. Die erste Wägung nimmt man nach 6 Stunden vor, die zweite nach 12, die dritte nach 24 und von da an jede weitere nach einem Intervall von 24 Stunden³⁾, bis das Gewichtsmaximum eingetreten ist.

Bei trocknenden Oelen⁴⁾ erhielt Bishop Gewichtszunahmen von 14—17 %, bei halbtrocknenden Oelen⁵⁾ von 6—9 % und bei nicht-trocknenden Oelen⁶⁾ von ca. 6 %.

Die Oxalsäure-Permanganatreaktion und ihre Beschleunigung durch MnSO_4 .

Schon im *allgemeinen Teil* (S. 269—271) ist über diese theoretisch und praktisch ungemein wichtige Reaktion, welche von Hempel zur Bestimmung des Titers von Permanganatlösungen in die analytische Praxis eingeführt wurde, manches gesagt worden. Nichtsdestoweniger erfordert der analytische Charakter des vorliegenden spe-

¹⁾ In anderer Weise wirkt das viel früher schon von Kerkhoff, Châteaueu, Fette, zitiert nach König, loc. cit., zur Prüfung des Rüböls verwendete Kaliumpermanganat. Nach diesem Verfahren, das Sauerstoffabsorptionsvermögen zu bestimmen, läßt man das zu untersuchende Oel aus einer Bürette zu 15 ccm Chamäleonlösung bis zur Entfärbung derselben zufließen. Von Kolzaöl und Rüböl wurden 821, von Leindotteröl 101 und von Leinöl 100 $\frac{1}{100}$ ccm bis zur Entfärbung der Chamäleonlösung verbraucht.

²⁾ Dies entspricht 1 g Oel.

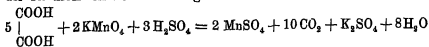
³⁾ Nach jeder Wägung muß gehörig umgerührt werden.

⁴⁾ Leinöl, Hanföl, Mohnöl, Nußöl.

⁵⁾ Baumwollsaatöl, Sesamöl.

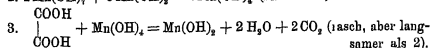
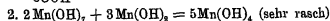
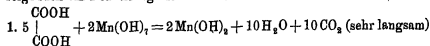
⁶⁾ Erdnußöl, Kolzaöl, Olivenöl.

ziellen Teils an dieser Stelle ein nochmaliges Eingehen auf die nach der stöchiometrischen Gleichung:



sich vollziehende Permanganat-Oxalsäurereaktion und die Rolle, welche das Manganosalz hierbei spielt.

Schon Harcourt und Esson¹⁾ haben in einer grundlegenden Untersuchung die Kinetik des Vorgangs studiert und sind zu der Auffassung gelangt, daß bei der Einwirkung des Permanganats auf Oxalsäure Manganoxydul gebildet werde, das zu einer sehr raschen Reaktion mit Permanganat unter Bildung von Mangandioxyd befähigt sei. Die Reaktion dieses letzteren mit der Oxalsäure würde demgegenüber langsamer erfolgen, wodurch eine Anhäufung des Mangansuperoxyds bedingt sein müßte. Nach dieser Auffassung wären die folgenden im Reaktionsgemisch verlaufenden Reaktionen anzunehmen:



Bei der Versuchsanordnung von Harcourt und Esson wurde entweder die Einwirkung einer konstanten Permanganatquantität auf wechselnde Mengen Oxalsäure in Gegenwart wechselnder Schwefelsäure- und Mangansulfatmengen in gleichen Zeiten untersucht, oder es wurde die Reaktionsdauer variiert. Im ersteren Fall erwies sich die Geschwindigkeit der Reaktion proportional den Schwefelsäure- und Mangansulfatquantitäten, die zu Beginn zugegeben wurden, und neben dieser proportionalen Abhängigkeit von der Katalysatorkonzentration machte sich eine ähnliche, wenngleich durch Nebenreaktionen komplizierte Abhängigkeit von der Menge der vorhandenen Oxalsäure geltend. Wurde dagegen die Zeitdauer variiert, so ergab sich die durch die Gleichung:

$$\frac{dy}{dx} = -\alpha y,$$

oder integriert $y = ae^{-\alpha x}$ wiedergegebene Beziehung, wenn a die ursprünglich vorhandene, y die nach Ablauf der Reaktion zur Zeit x

¹⁾ Harcourt u. Esson, Phil. Trans. (1865/66) 201.

vorhandene Permanganatmenge bedeutet. Danach würde das Kaliumpermanganat durch die Oxalsäurereduktion (Oxalsäure im Ueberschuß) nach der logarithmischen Formel zum Verschwinden gebracht. Es würde sich also um eine monomolekulare Reaktion¹⁾ handeln, und nicht um eine der angegebenen Formel entsprechende heptamolekulare.

Schilow²⁾ hat dann in Ostwalds Laboratorium die kinetische Untersuchung der Permanganat-Oxalsäurereaktion wieder aufgenommen und um dieselbe Zeit ist das nämliche Thema von Ehrenfeld³⁾ und Skrabal⁴⁾ bearbeitet worden. Der letztgenannte Forscher hat ein besonders umfangreiches Material zur Aufklärung des eigenartigen Reaktionsmechanismus beigebracht und hat die Tatsachen in feinsinniger Weise zu einer durchsichtigen Theorie des ganzen Erscheinungskomplexes kombiniert.

Was die sehr bemerkenswerten Untersuchungen von Schilow betrifft, so haben dieselben zu folgenden Resultaten geführt, die sich allerdings in vielen Punkten nicht mit denjenigen der übrigen Forscher, so vor allem denjenigen von Skrabal decken.

Zunächst hat Schilow die in Frage kommende Reaktion von Harcourt und Esson in Gegenwart eines Oxalsäureüberschusses, jedoch ohne Zusatz von Manganoxydul studiert und dabei gefunden, daß die Reaktionsgeschwindigkeit allmählich in regelmäßigem Anstieg bis zu einem Maximum gelangt, um dann ebenso regelmäßig wieder abzufallen. Der der maximalen Reaktionsgeschwindigkeit entsprechende Inflexionspunkt der Reaktionskurve wurde in jedem Fall erreicht, wenn die Hälfte des Permanganats verbraucht war, — ein Hinweis darauf, daß der Prozeß unter diesen Bedingungen der Gleichung folgt:

¹⁾ Vgl. Ehrenfeld, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 33 (1903) 118, 121, der ebenfalls bei seinen ohne Säurezusatz ausgeführten Versuchen gefunden hat, daß die Gleichung der monomolekularen Reaktionen:

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x)$$

bzw. integriert:

$$k = \frac{1}{t} \log \frac{a}{a-x}$$

für die Oxalsäure-Permanganatreaktion gilt. x = die in der Zeit t verschwindende Kaliumpermanganatmenge.

²⁾ Schilow, *Ber. d. chem. Ges.* 36 (1903) 2735.

³⁾ Ehrenfeld, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 33 (1903) 117.

⁴⁾ Skrabal, *Oesterr. Chem. Ztg.* 6 (1903) 533; *Zeitschr. f. anal. Chem.* 42 (1903) 329, 359; *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 42 (1904) 60; *Zeitschr. f. Elektrochem.* 11 (1905) 653; Die induzierten Reaktionen, ihre Geschichte und Theorie, Stuttgart 1908, S. 28; siehe ferner den *Allg. Teil*, S. 269.

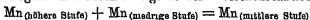
$$\frac{dx}{dt} = kx(A - x).$$

Es bedeutet A die ursprüngliche Permanganatkonzentration, x die umgewandelte Permanganatmenge, t die Zeit und k die Geschwindigkeitskonstante.

Daraus ergibt sich:

$$\frac{A}{2} = x \frac{dx}{dt} \text{ max.}$$

Aus diesem Ergebnis schließt Schilow, daß die Konzentration des Oxalations den Reaktionsverlauf praktisch nicht beeinflusst, und daß daher vorwiegend die Geschwindigkeit der Zwischenreaktion:



gemessen wird; die übrigen Prozesse würden demgegenüber sehr langsam oder momentan verlaufen. Des weiteren hat dann Schilow die nämliche Reaktion unter im übrigen gleichen Bedingungen bei Zusatz von Manganoxydul untersucht. Auch hier erhielt er ein Geschwindigkeitsmaximum für den Reaktionsverlauf, jedoch bei einer anderen Konzentration des restierenden Permanganats. Der Reaktionsverlauf entsprach hier der Gleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k(B + x)(A - x),$$

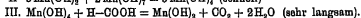
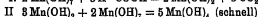
worin das neu hinzugekommene B die Konzentration des Manganoxyduls (bzw. des Manganosalzes), welches zugegeben wurde, bedeutet. Es ergibt sich daraus der Inflexionspunkt der Kurve zu:

$$x \frac{dx}{dt} \text{ max.} = \frac{A - B}{2}$$

Wichtig ist dann vor allem der, wie gleich gezeigt wird, auch von Skrabal gezogene Schluß, daß eine der mittleren Oxydationsstufen des Mangans rascher mit Oxalsäure reagiert als Permanganat. Doch nimmt Schilow an, daß es sich hierbei um Mangandioxyd handle. Auch weist der letztere Forscher auf die Eigentümlichkeit hin, daß ungefähr die erste Hälfte des Mangandioxyds eine sehr schnelle Reduktion erleidet, während danach der Reaktionsverlauf ein bedeutend langsamerer ist, was Schilow darauf zurückführt, daß sich bei der Wechselwirkung von Mangandioxyd und Oxalsäure zunächst Manganoxyd bilde, welches dann erheblich langsamer zu Manganoxydul weiter reduziert wird. Stoffe, welche nur die Bildung des Manganoxys, nicht aber dessen weitere Reduktion zu beschleunigen vermögen, wie z. B. die Ameisensäure¹⁾, lassen daher eine Verzögerung der Reaktion von dem

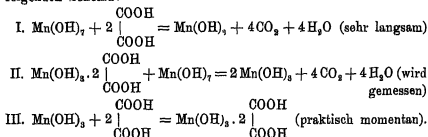
¹⁾ Die Permanganat-Ameisensäurereaktion vollzieht sich nach Schilow, Ber. d. chem. Ges. 36 (1903) 2749, gemäß dem Schema:

Moment an erkennen, wo sich alles Mangan als Manganoxyd in Lösung findet. Die beschleunigende Wirkung des Manganoxydulzusatzes würde nach der von Schilow vertretenen Auffassung, daß Mangandioxyd den reaktiven Zwischenkörper der Oxalsäureoxydation darstellt, in der raschen Bildung dieses Körpers beim Zusammenbringen von Permanganat und Manganoxydul zu suchen sein. Hieraus müßte man folgern, daß die Permanganat-Oxalsäurereaktion sehr rasch ablaufen würde, wenn sie einmal in Gang gesetzt ist, was mit den Tatsachen in Widerspruch steht. Um diesen Widerspruch zu klären, weist Schilow auf die Anomalien hin, die bei der Permanganat-Oxalsäurereaktion beobachtet werden können, wenn, im Gegensatz zu den bisherigen Versuchsbedingungen, weniger als 2 Moleküle Oxalsäure auf 1 Molekül Permanganat verwendet werden. In diesem Fall zeigt die Reaktionsgeschwindigkeit erst einen allmählichen, regelmäßigen Anstieg, dann aber nimmt sie von einem bestimmten Punkt an unvermittelt rapide zu, wobei unter Farbänderung eine starke Ausscheidung von Mangandioxyd stattfindet. Der Punkt des Geschwindigkeitswechsels entspricht nach Schilow dem Moment, in welchem die molare Konzentration der restierenden Oxalsäure doppelt so groß ist als die Konzentration des entstandenen Manganoxys, was dem Verbrauch der Hälfte der Oxalsäure entspricht, da mit jedem Molekül oxydierter Oxalsäure $\frac{1}{2}$ Molekül Manganoxyd entsteht. Gibt man Manganoxydul hinzu, so ist der betreffende Punkt früher erreicht infolge einer Erhöhung der Manganoxydkonzentration, während neutrale, zur Bildung stabiler Komplexe mit Manganoxyd neigende Stoffe, so nach Schilow das Fluorion, den gegenteiligen Einfluß ausüben und die Reaktionszeit erhöhen. Schilow schließt aus diesen Befunden, daß in einem Permanganat-Oxalsäuregemisch kein Mangandioxyd entsteht oder zum mindesten rascher verbraucht als gebildet werde, solange noch eine bestimmte Oxalsäuremenge in der Lösung vorhanden sei. Sobald aber die Hälfte der Oxalsäure verbraucht ist, bilden sich plötzlich größere Mangandioxydmengen und dieser Bildung parallel würde eine sehr starke Reaktionsbeschleunigung einsetzen. Die erwähnte, durch Oxalsäure verursachte Verzögerung der Reaktion bringt Schilow mit der Bildung eines stabilen Komplexes zwischen Manganoxyd und Oxalat in Zusammenhang. Bei überschüssiger Oxalsäure würde daher der Vorgang gehemmt, da es nur zu der Reaktion Permanganat-

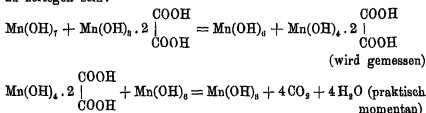


Manganioxalatkomplex kommen kann; bei Gegenwart von überschüssigem Manganoxyd würde dagegen infolge der Bildung von Manganodioxyd durch die Wechselwirkung von Permanganat und Manganoxyd eine Beschleunigung der Reaktion stattfinden.

Die bei der Reaktion Permanganat-Oxalsäure im Reaktionsgemisch stattfindenden Vorgänge entsprechen nach Schilow dem folgenden Schema:



Die Reaktion II würde ihrerseits wahrscheinlich in 2 Teilreaktionen zu zerlegen sein:

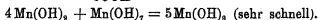
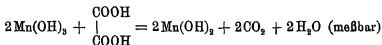


Schilow gibt jedoch ausdrücklich an, daß dieser Reaktionsverlauf insofern keine Allgemeingültigkeit besitzt, als bei Temperaturen über 25° und namentlich bei anderen als den von diesem Forscher benutzten mittleren H⁺-Ionenkonzentrationen Nebenreaktionen und Störungen auftreten. So würde sich durch Katalysatoren, von denen Schilow die Ferri-, Chromi- und Silberionen erwähnt, die Reaktion I stark beschleunigen und damit das ganze Reaktionsbild verändern lassen. Für diesen Fall besteht die Reaktionsgleichung:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 (A - x)^n (B - x)^m + k_2 x (A - x).$$

Es bedeutet in dieser Gleichung A die Konzentration des Permanganats, B die ursprüngliche Oxalatkonzentration, x die umgewandelte Menge und k die Geschwindigkeitskonstante.

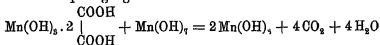
Außer den erwähnten Vorgängen zieht Schilow noch die folgenden nach seiner Auffassung weniger wichtigen Reaktionen in sein Schema ein:



Da nur die erste Reaktion gemessen werden kann, so ist die betreffende Reaktionsgleichung von der Form:

$$\frac{dx}{dt} = kx^n (B - x)^n,$$

wenn x die Mangan- und B die Oxalatkonzentration darstellt. Gehen daher der Hauptvorgang:



und die soeben erwähnten beiden Reaktionen nebeneinander vorstatten, so besitzt die Gleichung für den gesamten Vorgang die Formel:

$$\frac{dx}{dt} = k_1 \cdot x (A - x) + k_2 x^n (B + x)^m.$$

Es würde sich dann der der maximalen Geschwindigkeit zugehörige Inflexionspunkt der Kurve aus der komplizierten Formel:

$$x \frac{dx}{dt} \text{ m. max.} = \frac{k_1 A + k_2 B}{2(k_1 - k_2)}$$

ergeben, wenn $m = n = 1$ gesetzt wird

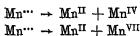
Nach Schilow würde seinen hier wiedergegebenen Ausführungen allgemeinere Bedeutung zukommen, da nicht nur die Permanganatoxydation der Oxalsäure, sondern auch die Permanganatoxydation von zur Komplexbildung neigenden Oxyssäuren, wie Weinsäure¹⁾ und Milchsäure, einem ähnlichen Oxydationsschema zu gehorchen scheinen. Nach den schönen Studien von Schilow²⁾ über Koppelung chemischer Vorgänge würde wahrscheinlich überhaupt jedes Reduktionsmittel, welches unter den gegebenen Bedingungen mit Kaliumpermanganat reagiert, die Induktionserscheinung hervorrufen, indem in allen Fällen das reaktionsbeschleunigende Manganoxydul gebildet wird.

In welcher Weise Skrabal (loc. cit.) der eigenartigen Erscheinung gerecht wird, daß bei der Permanganat-Oxalsäurereaktion die ersten Tropfen der Permanganatlösung langsam verbraucht werden, daß dieser „Keimungsperiode“ ein Stadium äußerst rascher Reaktion folgt, worauf sich gegen Ende des Vorgangs von neuem eine Verzögerung der

¹⁾ Ueber die Beschleunigung der Permanganat-Weinsäureoxydation siehe Krutwig, Zeitschr. f. physik. Chem. 2 (1888) 787.

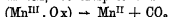
²⁾ Schilow, Zeitschr. f. physik. Chem. 42 (1903) 661

Entfärbung geltend macht, und daß bei anfänglichem Zusatz von Manganosulfat die Anfangsverzögerung ausbleibt, wurde schon im *allgemeinen Teil* (S. 269, 270) erwähnt. Doch sei an dieser Stelle nochmals darauf hingewiesen, daß Skrabal aus der Beschleunigung durch Manganosulfat gerade so wie Schilow den Schluß gezogen hat, daß zwischen der Permanganatstufe $\text{Mn}(\text{OH})_7$ und der Manganostufe $\text{Mn}(\text{OH})_2$ eine mittlere Oxydationsstufe liegt, die zu einer rascheren Oxydation der Oxalsäure befähigt ist als die höchste, und zwar setzt Skrabal von derselben voraus, gemäß den energetischen Ausführungen Luthers¹⁾, daß sie freiwillig in Permanganat und Manganosalz zu zerfallen vermöge. Im Gegensatz zu der erwähnten Annahme von Schilow, daß das Mangandioxyd das so beschaffene aktive Zwischenprodukt sei, vertritt Skrabal die Ansicht, daß es sich um das Manganion handelt, das primär bei der Einwirkung des Manganosalzes auf Permanganat entsteht und den allgemein den „Primäroxyden“²⁾ zukommenden labilen Charakter trägt. Sein Zerfall könnte sich nach dem Schema:

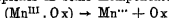


vollziehen.

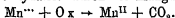
Bei beträchtlicher Konzentration von Anionen, die zur Komplexbildung neigen, z. B. Oxalatanionen³⁾, käme es nun zur Bildung von komplexen Manganioxalaten, die entsprechend dem Schema:



nach der Gleichung monomolekularer Reaktionen⁴⁾ zerfallen. Diese Reaktion wäre dann ihrerseits in zwei Teilvorgänge aufzulösen, in den Zerfall des Komplexes in seine Komponenten:



und in die Oxalsäureoxydation durch die Manganionen:



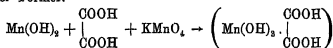
¹⁾ Luther, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 34 (1900) 490, 36 (1901) 397.

²⁾ Siehe *Allg. Teil*, S. 230, 240, 242, 270, 271.

³⁾ Während die Oxalatanionen durch diese Komplexbildung die Reaktionsgeschwindigkeit vermindern, wirken die H^+ -Ionen der Oxalsäure, wie die H^+ -Ionen nicht zur Komplexbildung unter den gleichen Versuchsbedingungen neigender Säuren, z. B. H_2SO_4 , als positive Katalysatoren der Permanganat-Oxalsäurereaktion, so daß also die Oxalsäure zwei einander entgegenwirkende Einflüsse ausübt. Die Geschwindigkeit geht daher durch ein Maximum.

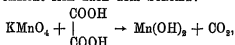
⁴⁾ Bei hoher H^+ -Ionenkonzentration findet dagegen eine Änderung der Reaktionsordnung statt, nach Skrabal, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 42 (1904) 10, weil unter diesen Bedingungen die Mn^{III} -Ionen in Mn^{II} und MnO_2 zerfallen, welches letzteres nun gleichfalls auf Oxalsäure einwirkt.

Da die Bildung des Manganioxalsäurekomplexes bei der Wechselwirkung zwischen Manganhydroxyd, Oxalsäure und Permanganat nach der Formel:

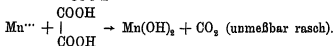
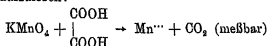


praktisch momentan erfolgt, so kommt nur der erwähnte Zerfall des Manganioxalsäurekomplexes in Manganhydroxyd und Kohlensäure für die Messung in Betracht, und unter den beiden Teilreaktionen dieses Zerfalls ist es die Dissoziation des Komplexes in Manganion und Oxalsäure, welche nach Skrabals Untersuchungen die meßbare ist. Sie ist ebenfalls monomolekular, doch weisen die Konstanten einen Gang auf, sobald sich die Oxalsäure nicht im Ueberschuß befindet und das Mangansalz in mehr als einem Komplex zugegen ist.

Wird kein Mangansalz von Anfang an zugegeben, so kann der monomolekulare Reaktionsverlauf erst dann eintreten, wenn im Verlauf der Einwirkung des Permanganats auf die Oxalsäure so viel Mangansalz entstanden ist, daß es durch dessen Wechselwirkung mit dem Permanganat zur Bildung einer hinreichenden Menge von Mangansalz kommen kann. Die direkte Einwirkung des Permanganats auf die Oxalsäure vollzieht sich nach dem Schema:



und diese Reaktion ist nach Skrabal in mindestens zwei Teilreaktionen aufzulösen:



Der Moment, in welchem an die Stelle der violetten Färbung des Permanganats plötzlich die braune Farbe des Mangansalzes tritt, bezeichnet den Wechsel der Reaktionsart. Die „Keimungsperiode“ („Inkubationsperiode“), die durch die allmähliche Ansammlung des Autokatalysators, bzw. des Autoinduktors Mangansalz charakterisiert ist, weicht damit der „Induktionsperiode“¹⁾, bei der die primäre

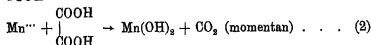
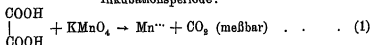
¹⁾ Ueber Induktion vgl. Keßler, Pogg. Ann. 95 (1855) 224, 96 (1855) 332, 113 (1861) 142, 118 (1863) 60, 119 (1863) 218; siehe ferner im *Allg. Teil* das Kapitel: Den katalytischen verwandte Erscheinungen.

Reaktion zwischen dem Induktor Manganosalz und dem Akteur Permanganat, die sekundäre Reaktion zwischen diesem letzteren und dem Akzeptor Oxalsäure nach sich zieht, wobei also das intermediäre Auftreten der Manganionen¹⁾ die Ursache der Reaktionskoppelung darstellt.

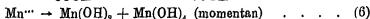
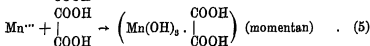
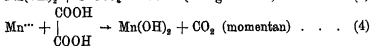
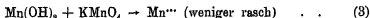
Von großer Wichtigkeit ist hier wie in analogen Fällen der Umstand, daß die Oxydation der Oxalsäure in der Induktionsperiode viel größer ist, wenn die Inkubationsperiode vorausging, und daß sogar die Geschwindigkeit der Oxalsäureoxydation bei Reaktionen mit Inkubationsperiode, trotz des anfänglich langsamen Verlaufs, die Reaktionsgeschwindigkeit bei Vorgängen mit supprimierter Inkubationsperiode (durch Manganosalzzusatz) bisweilen zu überholen vermag.

Die einleuchtende Skrabalsche Auffassung des Gesamtvorgangs der Permanganat-Oxalsäurereaktion wird, knapp zusammengefaßt, durch das folgende Schema wiedergegeben.

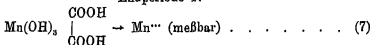
Inkubationsperiode:



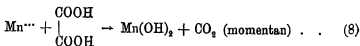
Induktionsperiode:



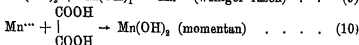
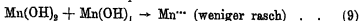
Endperiode I:



¹⁾ Wie das Mangan bei der Wechselwirkung mit Oxalsäure ein reaktives Primäroxid in Form jener Manganionen zu liefern vermag, so auch die Oxalsäure [vgl. Richardson, Journ. Chem. Soc. London 65 (1894) 450, Jorissen, Zeitschr. f. angew. Chem. 12 (1899) 521; Jorissen u. Reicher, Handelingen van het zevende Vlaamsch Natuur en Geneeskundig Congres, Gent 1903; Georgiewics u. Springer, Monatsh. f. Chem. 21 (1900) 419; Skrabal, Zeitschr. f. anorg. Chem. 42 (1904) 55, 56].



Endperiode II:



Der langsame Zerfall des Manganioxalatkomplexes bildet die Ursache für den verzögerten Verlauf der Endreaktion.

Praktisch wird die Induktion bei der Permanganat-Oxalsäurereaktion in allen Fällen benutzt, wo die genannte, an und für sich bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam verlaufende Reaktion analytisch in Anwendung kommt, sei es zur Bestimmung der Oxalsäure¹⁾ oder zur Bestimmung des Permanganats²⁾.

Was im vorhergehenden für die Permanganat-Oxalsäureoxydation ausgeführt worden ist, gilt in den großen Zügen auch für eine Reihe anderer, analoger Reaktionen, die im folgenden behandelt sind.

Die Permanganattitration des Eisens in salzsaurer Lösung und deren Beschleunigung durch MnSO_4

Auch hier wurde über die Rolle des Mangansulfats bei der Titration in salzsaurer Lösung³⁾ schon im *allgemeinen Teil*⁴⁾ berichtet. Doch kann bei der analytischen Wichtigkeit des Gegenstands auch der spezielle Teil nicht über diese Reaktion hinweggehen. Von Löwenthal und Lenssen⁵⁾ wurde gezeigt, daß der bei der Eisenbestim-

¹⁾ Sehr bemerkenswert ist auch die Bestimmung des Kalziums, die sich auf diese Oxalsäurezerersetzung gründet. Das Kalzium wird hierbei als Oxalat gefällt, die Oxalsäure daraus durch eine starke Mineralsäure in Freiheit gesetzt und, nach dem Zusatz einer konzentrierten Mangansulfatlösung, mit Kaliumpermanganat bestimmt (siehe die Vorschrift bei de Koninck, *Lehrb. d. qual. u. quant. chem. Analyse*, Bd. 1, Berlin 1904, S. 372, 373).

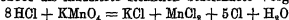
²⁾ de Koninck, loc. cit. vorige Fußnote, S. 377, wie auch Ledebur, loc. cit. Fußnote 1, S. 85, betonen, daß das Mangansulfat, welches man bei der Titerbestimmung der Permanganatlösung durch Oxalsäure benutzt, um den anfänglich so langsamen Verlauf der Permanganatentfärbung zu vermeiden, vollkommen rein sein muß. Es darf in hinreichend saurer Lösung Permanganat nicht reduzieren.

³⁾ Siehe die Vorschrift und Literaturangaben bei de Koninck, loc. cit. Bd. II, S. 554.

⁴⁾ Siehe das Kapitel: Den katalytischen verwandte Erscheinungen.

⁵⁾ Löwenthal u. Lenssen, *Zeitschr. f. anal. Chem.* 1 (1861) 829; *Journ. f. prakt. Chem.* 86 (1862) 198.

mung durch Titration des Ferrosalzes mittels Kaliumpermanganat nach dem Verfahren von Margueritte¹⁾ festgestellte Mehrverbrauch an Permanganat darauf zurückzuführen ist, daß Permanganat durch eine Reaktion mit der vorhandenen Salzsäure verbraucht wird, indem sich der von Keßler als induzierte Reaktion bezeichnete Vorgang:



abspielt. Für sich allein vermag diese Reaktion in beobachtbaren Zeiten nicht vonstatten zu gehen. Wird dagegen gleichzeitig Ferrosalz durch Permanganat oxydiert, so wird die Salzsäure in diese Veränderung hineingezogen. Es findet jener Vorgang statt, der nach Liebig's Ausdrucksweise als eine chemische Ansteckung bezeichnet werden kann. Die Verhältnisse liegen bei der induzierten Salzsäureoxydation ganz ähnlich wie bei der vorhin behandelten Permanganatoxalsäurereaktion. Wie Keßler²⁾ gefunden hat³⁾, vermögen Manganosalze⁴⁾ die Chlorentwicklung zu verhindern, wodurch die Permanganattitration in salzsaurer Lösung zu brauchbaren Resultaten führt. Von Skrabal⁵⁾ wurden die Bedingungen, unter denen die Permanganatsalzsäurereaktion bei der Ferrosalztitration mittels Permanganat eintritt oder ausbleibt, studiert und auch hier ist von ihm der Mechanismus der Induktion geklärt worden. Zunächst brachte er die Reaktionskoppelung in ähnlicher Weise, wie dies früher Zimmermann⁶⁾ vermutet hatte, in Zusammenhang mit der Bildung eines

¹⁾ Margueritte, Ann. Chim. Phys. 18 (1846) 244.

²⁾ Keßler, Pogg. Ann. 118 (1863) 43, 119 (1863) 225.

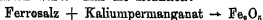
³⁾ Später hat Cl. Zimmermann, Ber. d. chem. Ges. 14 (1881) 779; Ann. d. Chem. 213 (1882) 807, gleichfalls auf die Verhinderung des Angriffs der Salzsäure durch Permanganat bei Gegenwart von Manganosalzen hingewiesen; siehe ferner darüber *Allg. Teil*, S. 268, Fußnote 2.

⁴⁾ Sulfate und Schwefelsäure besitzen einen ähnlichen, doch weniger ausgeprägten Einfluß. Bei der letzteren bedingt das H⁺-Ion, wie Skrabal bemerkt, eine Herabminderung der Cl⁻-Konzentration. Bei gegebener Verdünnung und gegebenem HCl-Gehalt besteht für eine bestimmte H₂SO₄-Menge ein Minimum an KMnO₄-Mehrverbrauch (siehe hierüber auch Wagner, Maßanalytische Studien, Habilitationsschrift, Leipzig 1898). Was den Einfluß der Sulfate betrifft, so besitzen die stärkste Wirkung die Sulfate der Metalle, deren Chloride wenig dissoziiert sind, am stärksten Al₂(SO₄)₃, dann CdSO₄ und ZnSO₄, während die stark dissoziierten Alkalisulfate wenig wirken.

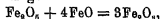
⁵⁾ Skrabal, Zeitschr. f. anal. Chem. 42 (1903) 359; Zeitschr. f. anorg. Chem. 42 (1904) 48, 76; Die induzierten Reaktionen, Stuttgart 1908, S. 84. Auch die geschichtliche Entwicklung der maßanalytischen Eisenbestimmungsmethoden hat Skrabal neuerdings in einem Vortrag dargelegt.

⁶⁾ Loc. cit. Fußnote 3, diese Seite; vgl. ferner die Auffassung von Liebig über die Ursache von Induktionen, *Allg. Teil*, S. 226.

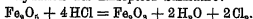
Eisenprimäroxyds, welches nach den Arbeiten von Manchot¹⁾ als Fe_2O_5 aufzufassen wäre. Auf die Reaktion:



würde dann einerseits die Oxydation des überschüssigen Ferrosalzes folgen nach der Gleichung:

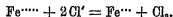


andererseits die Oxydation des Akzeptors Salzsäure:



Danach ist zu erwarten, und von Skrabal konnte dies experimentell erhärtet werden, daß mit zunehmender Ferrosalzkonzentration und mit abnehmender Salzsäurekonzentration²⁾ der Permanganatmehrverbrauch durch die induzierte Reaktion geringer wird. Man wird also ein um so besseres Resultat erhalten, je größer die titrierte Eisenmenge ist. Die schädliche Wirkung der Salzsäure ist an ihr Chlorion gebunden und, wie Skrabal betont, bedingt jede Herabsetzung der Konzentration dieses Ions dementsprechend ebenfalls eine Verbesserung der Titrationsresultate. Bei gleichbleibender Salzsäuremenge bedingt dagegen eine Herabsetzung der Salzsäurekonzentration durch Verdünnen eine Zunahme des Mehrverbrauchs an Kaliumpermanganat, da das im Laufe der Reaktion gebildete, die Chlorentwicklung hemmende Manganosulfat hierdurch ebenfalls verdünnt wird³⁾.

Was den Einfluß des Eisenprimäroxyds betrifft, so ist Skrabal der Ansicht, daß es sich auch in diesem Fall im wesentlichen um eine Ionenwirkung handle, und er nimmt daher an, daß die zum Permanganatmehrverbrauch führende Reaktion der Gleichung entspreche:



Je größer die Zeitdauer ist, die dem Primäroxyd zur Verfügung steht, um auf das überschüssige Ferrosalz einzuwirken, desto mehr wiegt die Ferrosalzoxydation vor, und desto mehr tritt die Salzsäureoxydation zurück. Aus diesem Grunde ist der Permanganatmehrverbrauch um so geringer, je langsamer die Chamäleonlösung hinzugefügt wird, und je gründlicher die Durchmischung der Reagentien erfolgt.

Den größten hemmenden Einfluß auf die zum vermehrten Per-

¹⁾ Manchot u. Wilhelms, Ann. d. Chem. 325 (1902) 93; siehe ferner über Manchots Primäroxydtheorie Zeitschr. f. anorg. Chem. 27 (1901) 420.

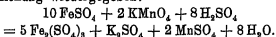
²⁾ Es besteht jedoch nach Skrabal ein günstigstes Minimum für die Salzsäuremenge bei Verwendung von 10 ccm n. HCl. Auch nimmt bei sehr hohen Salzsäurekonzentrationen der Mehrverbrauch wieder etwas ab.

³⁾ Ferner wird die absolute Menge der wirksamen Chlorion- und $\text{Fe}^{\text{.....}}$ -mengen vermehrt und dadurch der Verlauf der schädlichen Reaktion begünstigt (siehe im folgenden).

manganatverbrauch führende Reaktion besitzt aber der Zusatz von Manganosulfat. Die Wirkung beruht jedoch nicht direkt auf einer Beeinflussung dieser Reaktion selbst. Das Permanganat bzw. die durch die Wechselwirkung mit demselben und dem Manganosalz gebildeten Manganoxye werden vielmehr in ihrer Einwirkung auf Ferrosalz durch das Manganosalz so stark katalytisch beschleunigt, daß die viel langsamer verlaufende Salzsäureoxydation unter den günstigsten Titrationsbedingungen bei Gegenwart von 30 ccm normaler Manganosulfatlösung und mäßigem Salzsäuregehalt¹⁾ erst praktisch unmerklich vorangeschritten ist, wenn ihr mit dem Verbrauch des Eisenprimäroxys zur Ferrosalzoxydation die Bedingung für ihren Verlauf entzogen wird. Die günstigsten, einen Mehrverbrauch an Permanganat herabsetzenden Bedingungen faßt Skrabal folgendermaßen zusammen: Titration in schwachsaurer oder alkalischer Lösung. Anwendung von Salzen, die einerseits die Chlorionen, anderseits die Kationen des Eisenprimäroxys herabsetzen. Anwendung von Salzen, die sich mit dem Eisenprimäroxid umsetzen, vorausgesetzt, daß das Umsetzungsprodukt mit Salzsäure weniger intensiv reagiert als das Eisenprimäroxid.

Was die praktische Ausführung der Permanganattitration des Eisens betrifft, so folgt dieselbe in den großen Zügen jenen Bedingungen, welche eine theoretische Behandlung der Reaktion als die günstigsten erkannt hat.

Die dem Verfahren zugrunde liegende Reaktion wird durch folgende Gleichung wiedergegeben:



Da alles Eisen in der Ferrostufe enthalten sein muß, wird zunächst das in der Lösung des Erzes enthaltene Oxydeisen reduziert.

Von der zur Verwendung gelangenden Permanganatlösung, die durch Lösen von 5 g Kaliumpermanganat in 1 Liter Wasser erhalten wird, entspricht 1 ccm ca 0,0085 g metallischen Eisens. Die Titerstellung erfolgt unter genauer Einhaltung der Angaben von Reinhardt²⁾.

Ledebur³⁾ empfiehlt eine gleiche Menge Salzsäure wie die zu

¹⁾ Bei Salzsäurekonzentrationen über 250 ccm normal HCl vermag MnSO_4 die Chlorentwicklung nicht vollständig zu verhindern.

²⁾ Reinhardt, Stahl u. Eisen 4 (1884) 709; Chem. Ztg 13 (1889) 528; vgl. Skrabal, Zeitschr. f. anal. Chem. 42 (1903) 359, 741. Müller, Stahl u. Eisen 26 (1906) 1477.

³⁾ Ledebur, Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien, 9. Aufl., Braunschweig 1911, S. 26, 27.

prüfende Eisenlösung¹⁾ zu verwenden. Die reduzierte und von überschüssigem Zinnchlorur befreite Lösung²⁾ wird in einer 1½ bis 2 Liter fassenden Porzellanschale mit 25 ccm der Mischung des Mangansulfates mit der von Reinhardt (loc. cit.) zur Erleichterung der Erkennung des Endpunkts der Oxydation³⁾ vorgeschlagenen Phosphorsäure, die außerdem als Beschleunigerin der induzierenden Reaktion wirkt⁴⁾, versetzt⁵⁾, worauf man die Permanganatlösung aus einer Bürette zugibt.

Die Eisenbestimmung selbst erfolgt genau nach dem bei der Titerstellung befolgten Verfahren. Ledebur⁶⁾ schlägt vor, 0,7—1 g des zu untersuchenden Erzes in 25 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,19) im Erlenmeyerkolben oder im bedeckten Becherglas unter Erwärmen zu lösen, auf 150 ccm zu verdünnen, nahezu zum Sieden zu erhitzen und bis zur Entfärbung tropfenweise Zinnchlorürlösung hinzuzufügen, worauf das Reaktionsgemisch in gleicher Weise, wie vorhin angegeben, weiter behandelt wird. Außer dem erwähnten Titrationsverfahren durch tropfenweisen Zusatz ist noch das folgende in Gebrauch⁷⁾.

Die Titration wird in einer Porzellanschale von ca. 1½ Liter vorgenommen. Man gibt in dieselbe 50—60 ccm einer Lösung, die

¹⁾ Man geht von einer Lösung, die eine bekannte Menge Eisen in der Oxydstufe enthält, aus, zu deren Herstellung bis zur Gewichtskonstanz gegluhtes, nach dem Verfahren von Kinder, Stahl u. Eisen 30 (1910) 413, hergestelltes Eisenoxyd (70 % Eisen), Eisenoxyd von Kahlbaum (69,50 % Eisen) (Ledebur, loc. cit. S. 28), Blumendraht (99,55 % Eisen), Eisen von größtmöglicher Reinheit (99,91 % Eisen), hergestellt von den Felten- und Guilleaume-Lahmeyerwerken in Rotterdam [A. Müller, Stahl u. Eisen 26 (1906) 1478 und Ledebur, loc. cit. S. 28], oder das chemisch reine Elektrolytisen [Skrabal, Zeitschr. f. anal. Chem. 43 (1904) 97] verwendet werden kann. Die Oxydation erfolgt durch Kochen der 0,5 g des sorgfältig entfetteten Eisens in 25 ccm Salzsäure (spez. Gew. 1,124) enthaltenden Lösung (nach dem Auffüllen bis zur Hälfte eines 200—300 ccm fassenden geeichten Kolbens) mittels 0,5 g Kaliumchlorat, bis zum Verschwinden des Chlorgeuchs. Die oxydierte Flüssigkeit wird im Becherglase von 250—300 ccm mit 10—15 ccm Salzsäure versetzt, erhitzt und die siedende Lösung mit Zinnchlorür reduziert, bis die Lösung farblos ist.

²⁾ Siehe vorige Fußnote

³⁾ Die Eisenphosphate sind im Gegensatz zu den gelben Chloriden und Sulfaten farblos.

⁴⁾ Siehe Skrabal, loc. cit.

⁵⁾ Die Lösung enthält 110 g des 4 Moleküle Kristallwasser enthaltenden kristallisierten Mangansulfats + 188 ccm Phosphorsäure (spez. Gew. 1,7) + 180 ccm konzentrierte H_2SO_4 + H_2O (auf 1 Liter aufgefüllt).

⁶⁾ Ledebur, loc. cit. S. 30, 81.

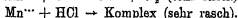
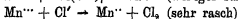
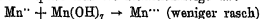
⁷⁾ Siehe de Koninck, Lehrb., loc. cit. S. 468, 469.

50 g reines Manganosulfat im Liter Wasser enthält sowie 700 ccm kaltes Wasser, 30 ccm verdünnte Schwefelsäure¹⁾ und die zu titrierende Ferrolösung. Das Ganze wird auf etwa 1 Liter Flüssigkeit aufgefüllt. Nun laßt man unter beständigem Umrühren die titrierte Permanganatlösung in langsamem Strahl und zuletzt tropfenweise einfließen, bis die Farbe durch einen Tropfen des Reagens einen Umschlag zu Rot erfahren hat, womit die Titration beendet ist.

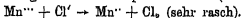
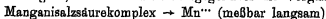
Die Endfärbung braucht nur wenige Sekunden anzuhalten. Die häufig sich findende Angabe, daß Permanganat so lange zugesetzt werden soll, bis die Rosafärbung mindestens $\frac{1}{2}$ Minute anhält, würde, wie Skrabal hervorhebt, immer dann zu unrichtigen Resultaten führen, wenn, wie bei der Titrationsmethode nach Reinhardt, die Bedingungen für die Manganisalzbildung sehr günstige sind. Gerade so wie die durch Kaliumpermanganat hervorgerufene Rotfärbung einer Phosphorsäurelösung bei Zusatz eines Manganosalzes rasch verschwindet (siehe Skrabal loc. cit.), so ist dies auch bei der Eisenbestimmung durch die Permanganattitration der Fall, und schon Volhard²⁾ war es, der den Zusammenhang zwischen dem raschen Vergehen des Endpunktes und dem bei der Reaktion gebildeten Manganosalz erkannt hat.

Um zum Schluß nochmals das Bestehen einer weitgehenden Analogie zwischen der Permanganat-Salzsäureinduktion und der Permanganat-Oxalsäureinduktion hervorzuheben, sei das von Skrabal für die erstere Reaktion und ihre Einzelphasen aufgestellte Schema hier wiedergegeben.

Während der ersten Phase der unmeßbar rasch verlaufenden Induktionsperiode spielt sich die Reaktionsfolge ab:



In der zweiten Reaktionsperiode, die mit meßbarer Geschwindigkeit vor sich geht, vollziehen sich demgegenüber die Vorgänge:



Ein Vergleich mit dem bei der Permanganatoxalsäurereaktion angeführten Schema läßt ohne weiteres die Analogie erkennen. Auch geht hier wie dort beim Fehlen von Manganosulfat der Reaktionsfolge eine Keimungsperiode voraus.

¹⁾ 1 Vol Säure und 1 Vol. Wasser

²⁾ Volhard, Ann. d. Chem. 198 (1879) 338.

Die Anwendung des Manganosulfats bei der Titration von Vanadin-, Molybdän-, Zinn- und Uranverbindungen.

Der Eisentitration mittels Permanganat ist anzureihen die analoge Bestimmung des Vanadins in salzsaurer Lösung. Die ebenfalls unter Zusatz des die Primärreaktion beschleunigenden Manganosulfates vorstatten gehende Permanganattitration des Vd_2O_4 wird nach Erich Müller und Diefenthaler¹⁾ in der Weise ausgeführt, daß man die eisenfreie oder eisenhaltige Lösung mit Alkohol und Salzsäure²⁾ versetzt, im Becherglas auf etwa 5 ccm einengt, verdünnt und nach den Angaben von Zimmermann und Reinhardt³⁾ mit Kaliumpermanganat bei gewöhnlicher Temperatur titriert. In bezug auf die Angaben, daß die Rosafärbung zu Ende der Titration $\frac{1}{2}$ Minute bestehen bleiben müsse, ist wohl die nämliche Vorsicht geboten wie bei der analogen Eisentitration, worauf im vorhergehenden eingegangen worden ist.

In ähnlicher Weise war früher schon von van der Pfordten⁴⁾ die Wirkung des Manganosulfats zur Bestimmung der Wolframsäure, wie auch zur Bestimmung von Molybdänverbindungen⁵⁾ herangezogen worden. Die Arbeitsweise van der Pfordtens lehnt sich durchaus an diejenige an, welche Zimmermann⁶⁾ in Vorschlag gebracht hat, um bei der Titration von Uranoxydsulfaten in salzsaurer Lösung nach dem Verfahren von Belohoubek⁷⁾ — bei welchem, wie Follenius⁸⁾ gezeigt hat, geradeso wie bei der Eisentitration nach Margueritte⁹⁾ ein Mehrverbrauch an Permanganat durch die Mitoxydation der Salzsäure stattfindet — zu richtigen Resultaten zu gelangen. Die Uranoxydverbindung wird nach der Vorschrift von Zimmermann zunächst mit Zink und Salzsäure bis zur Rotfärbung behandelt. Die heiße,

¹⁾ Erich Müller u. Diefenthaler, Zeitschr. f. anorg. Chem. 71 (1911) 248.

²⁾ Bei der Vanadinbestimmung mit und ohne nachfolgende Eisenbestimmung kann die Analyse durch Anwendung von mit HCl gesättigtem 96%igem Alkohol etwas beschleunigt werden.

³⁾ Treadwell, Lehib. d. anal. Chem., II, 5. Aufl., S. 506

⁴⁾ van der Pfordten, Münchener Inaug.-Dissert., Gießen 1888; Ber. d. chem. Ges. 16 (1883) 508; Ann. d. Chem. 222 (1884) 137.

⁵⁾ van der Pfordten, Zeitschr. f. anal. Chem. 23 (1884) 413.

⁶⁾ Cl. Zimmermann, Ann. d. Chem. 213 (1882) 285.

⁷⁾ Belohoubek, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 99 (1886) 231

⁸⁾ Follenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 11 (1872) 179.

⁹⁾ Margueritte, Compt. rend. 22 (1846) 587; Ann. Chim. Phys. [3] 18 (1846) 244.

reduzierte Lösung wird dann in eine überschüssige Permanganatlösung (zur Oxydation des Uransubchlorürs U_4Cl_9) eingegossen und der Permanganatüberschuß mit der Ferrosulfatlösung, die auf die Chamäleonlösung eingestellt ist, entfernt, worauf man wiederum mit Kaliumpermanganat bis zur schwachen Rötung titriert¹⁾. Wichtig ist besonders der Zusatz von Manganosulfat und der Ausschluß der Luft während der Titration. Wie bei den im vorigen behandelten Beispielen muß auch bei der wenig gebräuchlichen Permanganattitration des Zinns in salzsaure Lösung Manganosulfat zugesetzt werden²⁾, um in der früher angegebenen Weise den Angriff der Salzsäure zu verhindern.

Die Bestimmung des Mangans mittels Kaliumpermanganat und der Einfluß des Manganosulfats auf diese Reaktion.

Bei diesem von Volhard³⁾ angegebenen Verfahren, das von verschiedenen Forschern⁴⁾ modifiziert und vereinfacht worden ist, wird

¹⁾ Ueber die Gelbfärbung in Gegenwart von Alkalichloriden bei der analogen $KMnO_4$ -Titration des Antimons siehe Wölbling, Arsen, Antimon, Zinn, Bd. XVII/XVIII der Sammlung: Die chemische Analyse, Stuttgart 1914.

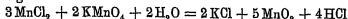
²⁾ Wölbling, Ebenda.

³⁾ Volhard, Ann. Chem. 108 (1879) 318.

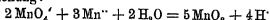
⁴⁾ Nach der Vorschrift von Wolff, Stahl u. Eisen 4 (1884) 702, 11 (1891) 377, wie sie von der vom Verein deutscher Eisenhüttenleute eingesetzten Kommission beschrieben wird, werden 1 g, 0,5 g oder 0,3 g der Probe eingewogen, je nachdem bis 20% oder 20–50% oder 50% und mehr Mangan in dem Untersuchungsmaterial enthalten ist. Diese Menge wird in 20 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 gelöst und mit 1 g Kaliumchlorat oxydiert. Nach fast beendeter Chlorentwicklung verdünnt man mit Wasser, filtriert in eine Porzellanschale und wäscht mit salzsäurehaltigem Wasser aus. Nachdem 8 g Kaliumchlorat und 20 ccm Salzsäure zugesetzt worden sind, bedeckt man die Schale, erwärmt bis zum Siedeten der Chlorentwicklung,engt auf ca. 100 ccm ein und kocht die Flüssigkeit danach in einem Erlenmeyerkolben von 1 Liter kurze Zeit auf, trägt in die Eisenoxyd-freie Lösung aufgeschlemmtes Zinkoxyd portionenweise unter gutem Umschütteln ein, bis alles Eisenoxyd ausgefällt und die Flüssigkeit klar geworden ist. Dann wird das Reaktionsgemisch auf 400 ccm verdünnt und nach dem Erwärmen auf 80° die Titration mit einer Permanganatlösung, die 9 g $KMnO_4$ im Liter enthält, wie bei der von Ledebur empfohlenen Modifikation des Wolffschen Verfahrens ausgeführt (siehe im Text).

Ueber weitere Verfahren zur Manganbestimmung mittels Permanganat siehe außer den im folgenden genannten: Périllon, Bull. de la Soc. de l'industrie minér. 1 (1884); Ghilain, Revue universelle (1888) 270; Moldenhauer, Chem.-Ztg. 15 (1891) 18; Rubricius, Ebenda 15 (1891) 882, 16 (1892) 217, 459; v. Reis, Zeitschr. f. angew. Chem. (1892) 604, 672; Rurup, Chem.-Ztg. 20 (1896) 387; Giorgis, Gaz. chim. ital. 26 (1896) 528; Ref. in Bull. Soc. Chim. Paris [3] 18 (1897) 952; Longi u. Camilla, Gaz. chim. ital. 27 (1897) 87; Ref. in Bull.

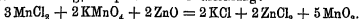
das in der Manganstufe in der Lösung vorhandene Mangan durch das Kaliumpermanganat zu Mangansuperoxyd oxydiert. Um die vollständige Manganoxydation hindernde Salzbildung des Mangansuperoxyds mit Manganoxydul¹⁾ hintanzuhalten²⁾, wird zunächst Zinkoxyd³⁾ in geringem Ueberschuß⁴⁾ hinzugefügt, welches zugleich die nach der Gleichung:



gebildete Salzsäure bzw. die nach der allgemeiner gehaltenen Ionenreaktionsgleichung:



gebildeten Wasserstoffionen zu binden vermag, so daß sich in Gegenwart des Zinkoxyds die Reaktion unter Bildung von Chlorzink zu vollziehen vermag, entsprechend der Gleichung:



Die zur Titration benutzte Permanganatlösung ist die nämliche, die für die Eisenbestimmung nach der gleichen Methode angewendet wird. Der für Eisen gefundene Titer ergibt, mit 0,2952⁵⁾ multi-

Soc. Chim. Paris [3] 18 (1897) 952; Blearley, Chem. News 75 (1897) 13; Daw, Ebenda 79 (1899) 25; Ramorino, Monit. scient. 16, 419; Namias, Ann. Soc. Chim. Milano (1899) 54; Chem. Zentralbl. 70 (1899) I, 1224; Auchy, Journ. Amer. Chem. Soc. 19 (1897) 130; Norris, Journ. anal. and applied chem. 5, 480; Dougherty, The Iron Age (1902), Chem. News 86 (1902) 28; Wright u. Menke, Journ. Chem. Soc. London 37 (1880) 36; Reinhardt, Stahl u. Eisen 6 (1886) 150; Noyes u. Clay, Journ. Amer. Chem. Soc. 24 (1902) 243; Low, Journ. anal. and applied chem. 6, 603; Thomas, Journ. Amer. Chem. Soc. 17 (1895) 341. Weitere Literatur siehe bei H. Weber, Zeitschr. f. anal. Chem. 43 (1904) 418, 504, 643.

¹⁾ Auch Silberoxyd und Kupfersalze vermögen in ähnlicher Weise wie Zinkoxyd unter Manganitbildung zu reagieren (siehe Salinger, Inaug.-Dissert., Berlin 1902).

²⁾ Siehe *Allg. Teil*, S. 278.

³⁾ Gegen Chamäleonlösung unempfindliches Zinkoxyd

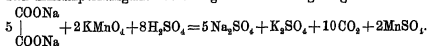
⁴⁾ Ein größerer Ueberschuß ist zu vermeiden.

⁵⁾ 1 Gewichtsteil Eisen entspricht 0,2952 Gewichtsteilen Mangan, da die in den zugehörigen Gleichungen zur Reaktion gelangenden Gewichtsteile Mangan und Eisen im Verhältnis:

$$\frac{165}{559} = 0,2952$$

zueinander stehen, wobei gemäß den entsprechenden Reaktionsgleichungen 165 das 3fache Atomgewicht des Mangans, 559 das 10fache Atomgewicht des Eisens bedeutet. Um bei der Titerstellung mit diesen Zahl übereinstimmende Werte zu erhalten, ist es notwendig, die von Ledebur angegebene Arbeitsweise genau einzuhalten [siehe Ledebur, Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien, Braunschweig 1911, S. 31—37 und Stahl u. Eisen (1909) Nr. 49].

pliziert, den Titer auf Mangan, wobei jedoch die Titerstellung nicht gemäß den Angaben von Reinhardt erfolgt. Es kommen hierfür Elektrolyteisen, das Mohrsche Salz, sowie Oxalsäure und ihre Salze in Betracht. Sehr bewährt hat sich das Natriumoxalat¹⁾, das mit dem Kaliumpermanganat nach folgender Gleichung reagiert:



Ledebur (loc. cit. S. 34) empfiehlt, 0,3—0,4 g Natriumoxalat in einem 400 bis 500 ccm fassenden Becherglas in 250 ccm Wasser und 25 ccm verdünnter Schwefelsäure aufzulösen, auf 70—80° zu erhitzen und Permanganatlösung tropfenweise zuzugeben. Um von Anfang an die sonst erst im Verlaufe der Reaktion durch das sich bildende Mangansulfat stattfindende Reaktionsbeschleunigung zu erzielen, wird nach dem Vorschlage von Skrabal²⁾ unmittelbar vor dem Permanganatzusatz 0,5 g Mangansulfat hinzugefügt. Die Zahl der bis zur leichten Rosaefärbung der Flüssigkeit verbrauchten Kubikzentimeter Permanganat, in die angewandte Natriumoxalatmenge dividiert, ergibt den Titer der Maßlösung auf Natriumoxalat, und mit 0,8887 multipliziert, den Titer auf Eisen.

Die Ausführung der Bestimmung selbst erfolgt in der Weise, daß die Erzprobe³⁾ in einem geeichten Maßkolben von 500 ccm in Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 aufgelöst wird. Ist Eisenoxydul in der Lösung vorhanden, so wird die mit ungefähr 250 ccm Wasser verdünnte und abgekühlte Flüssigkeit mit 0,15 g Kaliumchlorat pro Gramm rohen Erzes oder 0,1 g pro Gramm gerösteten Erzes bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs gekocht. Fällt die Prüfung auf noch vorhandenes Ferroisen mittels rotem Blutlaugensalz negativ aus, so läßt man das Reaktionsgemisch abkühlen, füllt zur Marke auf und schüttelt tüchtig um. An 100 ccm der Flüssigkeit wird die Titration ausgeführt, nachdem 300—400 ccm Wasser der Manganolösung bzw. 500—600 ccm Wasser der Eisenerzlosung sowie (nach erfolgtem Erhitzen bis nahezu zur Siedetemperatur) aufgeschlämmtes Zinkoxyd bis zur Koagulation des Eisenoxyds zugesetzt und zum Kochen erhitzt worden

¹⁾ Die Umrechnung des Titers auf Eisen folgt aus dieser und der für das Eisen angegebenen Reaktionsgleichung (siehe S. 452): 1 Gewichtsteil Natriumoxalat entsprechen:

$$0,8887 = \frac{559 \text{ (10. Eisenatomgewicht)}}{670,5 \text{ (5. Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-Molekulargewicht)}}$$

Der Titer der Permanganatlösung gegenüber Natriumoxalat ergab also, mit 0,8887 multipliziert, denjenigen auf Eisen, und mit 0,2461 multipliziert, denjenigen auf Mangan.

$$0,2461 = \frac{165 \text{ (8. Manganatomgewicht)}}{670,5 \text{ (5. Na}_2\text{C}_2\text{O}_4\text{-Molekulargewicht)}}$$

²⁾ Skrabal, Zeitschr. f. anorg. Chem. (1904) Heft 42.

³⁾ Von Magnet-, Braun- und Roteisensteinen sowie Sphärosideriten und rohen Spateisensteinen werden 5 g in 80 ccm Salzsäure, von gerösteten Sphärosideriten und Späten 3 g in 50 ccm, von armeren Manganerzen 1 g und von reicheren 0,6 g in 20 ccm Salzsäure, eventuell unter Zusatz von wenigen Tropfen Flußsäure gelöst.

ist. Ist über den Mangangehalt der Probe nichts bekannt, so wird zunächst eine Vorprüfung ausgeführt¹⁾ und danach beim Hauptversuch nahezu die ganze Menge der bei der Vorprobe ermittelten Permanganatquantität zugegeben, worauf man die Bestimmung durch Zusatz kleinerer Portionen zu Ende führt, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Bläufärbung der Flüssigkeit beim Aufkochen und Schütteln bestehen bleiben muß. Ist der Mangangehalt annähernd bekannt, so wird an Stelle des Vorversuchs die erforderliche Anzahl Kubikzentimeter der Chamäleonlösung berechnet und auf einmal zugegeben.

Es ist vielleicht kein zufälliges Zusammentreffen, daß hier die Praxis jene Ausführungsart herausgebildet hat, die den Anforderungen entspricht, die Soxhlet an die Zuckertitration mittels Fehlingscher Lösung gestellt hat. Dies gilt in noch höherem Maße für die ausgezeichnete Methode von Donath und Schöffel²⁾, bei welcher, wie auch bei dem Verfahren von Meineke³⁾, nicht die Permanganatlösung

¹⁾ Nach jedem Zusatz wird tüchtig umgeschüttelt und gewartet, bis sich der Niederschlag soweit gesetzt hat, daß die Farbe in der oberen Schicht erkannt werden kann. Ledebur (loc. cit. S. 87) empfiehlt, den Kolben schräg in einen Korb einzustellen.

²⁾ Donath u. Schöffel, Monatsh. f. Chem. 7 (1886) 689; Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss. in Wien (1886) 844; Stahl u. Eisen 1 (1887) 80. Ein altern., zu dem nämlichen Zweck angegebenes Verfahren, bei welchem die Mangantitration in alkalischer Lösung erfolgt, haben die nämlichen Forscher in der Oesterr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 31 (1888) 229 beschrieben. Doch haben die Verfasser selbst in ihrer späteren Mitteilung sowie neuerdings Donath, Chem.-Ztg. 34 (1910) 487, betont, daß dieses Verfahren, im Gegensatz zu ihrem später angegebenen, keine befriedigenden Resultate gibt. Ähnliche Angaben von anderer Seite [z. B. Hampe, Ebenda 7 (1888) 1103], die sich auf dieses frühere Verfahren beziehen, mögen die Ursache dafür gewesen sein, daß zum großen Schaden der Analytiker die von denselben Forschern veröffentlichte und daher offenbar mit der eben erwähnten Publikation verwechselte spätere Arbeit nicht die verdiente Beachtung gefunden hat. Da die Unzuverlässigkeit der Mangantitration in alkalischer Lösung im Prinzip der Methode selbst begründet ist, so bezieht sich das Gesagte auch auf ein anderes, auf eben diesem Prinzip basierendes Verfahren, dasjenige von Sarnström, Jern. Cont. Ann. (1881) Heft 7.

³⁾ Meineke, Repert. f. anal. Chem. 3 (1888) 387, empfiehlt, 1 bis mehrere Gramm, je nach dem Mangangehalt der Probe, in Salzsäure zu lösen und eventuell mit Kaliumchlorat zu oxydieren (bei Eisenproben ist wegen der vorhandenen Kohlenwasserstoffe, die eliminiert werden müssen, eine besondere Arbeitsweise einzuhalten). Unterdessen werden 25–80 g schwefelsaures Zinkoxyd in kaltem Wasser gelöst und hierzu überschüssige Permanganatlösung gegeben. Dann trägt man die mit Zinkoxyd neutralisierte Manganchloridlösung zusammen mit dem Eisenniederschlag unter Umschwenken allmählich in die vorbereitete Permanganatlösung ein und mißt den Ueberschuß an Kaliumpermanganat mit Antimonchloridlösung von zuvor bestimmtem Wirkungswert gegenüber der Permanganatlösung zurück. Dieses Verfahren wurde etwas später von Meineke, Repert. f. anal.

zu der Erzlösung, sondern umgekehrt diese letztere zum Permanganat gefügt wird, geradeso wie man bei der Traubenzuckertitration mit Fehlingscher Lösung das zu oxydierende Agens zu dem Oxydationsmittel fließen läßt. Da bei dem Verfahren von Donath und dem neuesten von Deiß¹⁾ ein Ueberschuß von Permanganat zur Verwendung gelangt, so findet das sich oxydierende Manganosalz, im Gegensatz zu der umgekehrten Versuchsanordnung, das Oxydationsmittel beständig im Ueberschuß vor. Die Oxydationsbedingungen sind demnach die denkbar günstigsten und es wird hierdurch bewirkt, daß derjenige Teil des Mangans, der sich auch noch bei Zinkoxydzusatz der Oxydation zum Superoxyd zu entziehen vermag, auf ein Minimum herabgesetzt wird. Daß der Zusatz von Zinkoxyd allein nicht genügt, um eine vollständige Oxydation des Mangans zur Superoxydstufe zu erzielen, ein Umstand, der die Ursache des zu niedrigen Ausfalls der Resultate beim Arbeiten nach den ursprünglichen Angaben von Volhard²⁾ darstellt, rührt nach Donath und Schöffel³⁾ daher, daß das Manganoxydul die stärkere Base ist als das Zinkoxyd. Es vermag daher in dem Niederschlag MnO , 5MnO_2 , dessen Bildung eben nach den genannten Forschern die Veranlassung für die unvollständige Oxydation ist, während van Bemmelen⁴⁾ eine Adsorptionsbindung hierfür verantwortlich macht, das Zinkoxyd nur durch eine Art Massenwirkung⁵⁾ vollständig das Manganoxydul zu vertreten.

Chem. 6 (1886) 252, selbst für Eisenproben etwas modifiziert. $\frac{1}{2}$ —2 g der Probe wurden in 15 ccm einer Mischung von 3 Volumteilen verdünnter Schwefelsäure vom spez. Gew. 1,18 und 1 Volumteil Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 gelöst und mit $\frac{1}{2}$ ccm einer Chromsäurelösung (1 : 1) zum Kochen erhitzt, um die Kohle zu oxydieren. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch in einen $\frac{1}{2}$ -Liter Meßkolben verbracht, 20—25 ccm einer kalt gesättigten Chlorbariumlösung und danach gesättigtes Zinkoxyd in maßigem Ueberschuß zugefügt, bis zur Marke aufgefüllt und wie vorhin mit der zinksalzhaltigen Permanganatlösung [hier ZnCl_2 (20 g)] weiter gearbeitet, wobei es die in diesem Fall vorzunehmende Filtration der Flüssigkeit vor der Mischung mit der Permanganatlösung notwendig macht, die Ergebnisse mit 0,9947 zu multiplizieren bzw. 1 g der verwendeten Probe zu 0,9947 in Rechnung zu bringen. Fr. C. G. Muller, Stahl u. Eisen 6 (1886) Nr. 9 und Lax, Inaug.-Dissert., Berlin 1887, haben dieses Verfahren als zuverlässig empfohlen.

¹⁾ Deiß, Chem.-Ztg. 34 (1910) 237.

²⁾ Volhard, loc. cit.

³⁾ Donath u. Schöffel, loc. cit.

⁴⁾ van Bemmelen, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 23 (1888) 387.

⁵⁾ In ähnlicher Weise, wie ja auch aus der Verbindung zwischen Kohlenoxyd und Hämoglobin durch einen großen Ueberschuß von Sauerstoff (Massenwirkung des O_2) das Kohlenoxyd verdrängt werden kann.

Nun ist aber ein Zinkoxydüberschuß nicht zu empfehlen. Nicht nur wird die Endreaktion erschwert, sondern es ist die Tendenz des Manganoxyduls mit dem Mangansuperoxyd mitzufallen größer, wenn eine vollständige Abstumpfung der Säure stattgefunden hat. Donath und Schöffel¹⁾ haben daher bei ihren grundlegenden Versuchen nur dann eine vollständige Uebereinstimmung zwischen dem theoretischen und dem empirischen Chamäleonititer erreicht, wenn sie die Verwendung von überschüssigem Zinkoxyd vom Beginn der Titration an vermieden. Erst unmittelbar vor der Rücktitration des Permanganatüberschusses fügten sie etwas Zinkoxyd hinzu. Mit dieser Arbeitsweise erzielen Donath und Schöffel den nämlichen Effekt, wie nach einem Vorschlag der letzten Jahre Waldemar Fischer²⁾, der zwar die Titration selbst mit einem größeren Zinkoxydüberschuß ausführt, gegen Ende derselben jedoch, wenn 95—98% des Mangans ausgefällt sind, eine, verdünnte Essigsäure bis zur schwach sauren Reaktion hinzufügt³⁾. Es soll dabei die Essigsäure bzw. deren Wasserstoffionen verändernd auf die Struktur des Niederschlages einwirken, der hierdurch die Fähigkeit zur Adsorption verliert. Dagegen scheint eine Beeinflussung der Mitfällung nicht stattzufinden, wie die Versuche von Fischer bei einem Essigsäurezusatz vom Beginn des Versuches an dartun.

¹⁾ Donath u. Schöffel, loc. cit.

²⁾ Waldemar M. Fischer, Zetschr. f. anal. Chem. 48 (1909) 751, verfährt in der Weise, daß er die salzsaure oder schwefelsaure Manganosalzlösung oder bei Gegenwart von viel Mangan einen aliquoten Teil derselben auf 500 ccm verdünnt, Natronlauge bis zum Erscheinen eines geringen Niederschlages zufügt, einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure bis zur Lösung des Niederschlages und danach 1 g frisch ausgeglühtes Zinkoxyd und 10 g Zinksulfat hinzusetzt und unter öfterem Aufkochen und Umschütteln bis zur Rotfärbung titriert. Danach wird 1 ccm reiner Eisessig zugegeben und aufgeköcht. Nachdem Entfärbung eingetreten ist und sich der Niederschlag zusammengeballt hat, wird die klare Lösung nochmals bis zur Rotfärbung titriert, die nunmehr durch Essigsäure nicht mehr zum Verschwinden gebracht werden kann. Fischer empfiehlt, diese erste Titration als Vorprobe zu betrachten und bei der zweiten genauen Titration von vornherein 1 ccm Essigsäure zuzugeben.

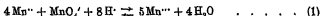
³⁾ Sehr bemerkenswert ist der Befund von Waldemar Fischer, daß die Anzahl der zwischen der ersten und der zweiten Rotfärbung verbrauchten Kubikzentimeter Permanganat abhängig ist von dem Chlorgehalt oder der Menge Sulfate, die in der Lösung vorhanden sind. Die verbrauchte Permanganatmenge zwischen den beiden Rotfärbungen ist um so größer (bis 3 ccm), je größer der Chlorgehalt ist. Bei Gegenwart von Chlor muß der Zinksulfatgehalt der Lösung 5—10 g betragen.

Die Versuchsbedingungen von Donath und Schöffel sind nun so beschaffen, daß die Mitfällung selbst auf ein Minimum herabgesetzt ist, da sie in den Hauptpunkten mit jenen Bedingungen übereinstimmt, unter denen nach Deiß (loc. cit.) die Eliminierung dieser Fehlerquelle gelingt. Es ist die Ausschaltung der Mitfällung nach Deiß beim Arbeiten nach einem der folgenden Verfahren möglich:

Man engt die auf 10 Teile Eisen nicht mehr als 1 Teil Mangan enthaltende Lösung von Manganchlorür und Eisenchlorid ein, neutralisiert die konzentrierte Lösung in einem 1 Liter fassenden Erlenmeyerkolben mit Kaliumkarbonat, bis die Flüssigkeit, in der noch kein Niederschlag auftreten darf, eine dunkelbraun-rote Nuance annimmt, verdünnt hierauf mit kochendem Wasser auf ca. 600 ccm, fügt eine abgemessene Menge überschüssiger Permanganatlösung hinzu, schüttelt um und gibt eine geringe Menge einer Aufschlammung von Zinkoxyd in Wasser zu, worauf der Permanganatüberschuß in der klaren, über dem Niederschlag von Mangandioxyd und Eisenhydroxyd stehenden Flüssigkeit zurückgemessen wird.

Nach dem zweiten von Deiß, auf Anregung von Prof. Heyn empfohlenen Verfahren wird die auf 600 ccm verdünnte Lösung mit Zinkoxyd wie vorhin gefällt und danach die abgemessene Permanganatlösung aus einem Becherglas in einem Guß der heißen Flüssigkeit zugegeben, die den Wänden des Becherglases anhaftenden Reste mit heißem Wasser hinübergespült, kräftig geschüttelt und nach dem Absetzen des Niederschlags der Permanganatüberschuß zurücktitriert.

Um die nach diesem Verfahren durchführbare Ausschaltung der Mitfällung unvollständig oxydierten Mangans mit dem Superoxydniederschlag zu erklären, hat Deiß auf die schönen Untersuchungen von Skrabal¹⁾ zurückgegriffen. Nach Skrabal wäre anzunehmen, daß sich das Manganosalz zunächst gemäß der Gleichung:



mit dem Permanganat unter Bildung einer Primäroxydestufe, dem Mangansalz, umgesetzt. Dieses würde aber, entsprechend der leichten Zersetzlichkeit der Primäroxyde, sofort weiter in Mangandioxyd und Manganosalz zerfallen:



und das in dieser Reaktion zurückgebildete Manganosalz würde sich dann mit neuen Mengen Permanganat genau so wie vorhin angegeben verhalten usw., bis schließlich bei Anwesenheit einer hinreichenden Menge Permanganat alles Manganosalz in Manganperoxyd umgewandelt wäre. Das Mangansalz könnte aber auch, namentlich im alkalischen Medium, in anderer Richtung, als dies die eben erwähnte Gleichung zum Ausdruck bringt, zerfallen, indem sich Manganhydroxyd nach folgender Reaktion bildet:



und die Beimengung dieses Körpers wäre es, die nach Skrabal für den zu geringen Sauerstoffgehalt des Niederschlags verantwortlich zu machen wäre. Für die Mitfällung in saurer Lösung nimmt Deiß Adsorptionswirkung an, die dann stattfindet, wenn die MnO_4 -Ausscheidung vor der vollständigen Oxydation des Manganosalzes einsetzt, was vor allem dann der Fall ist, wenn die Vermischung der Permanganatlösung mit dem Manganosalz langsam erfolgt. Gestützt auf diese Auffassung, hat Deiß die folgenden Anforderungen an die Ausführung der Manganbestimmung nach dem von Volhard angegebenen Prinzip gestellt:

¹⁾ Skrabal, Zeitschr. f. anorg. Chem. 42 (1904) 60; vgl. den *Allg. Teil*, S. 271.

a) Alle Faktoren, welche die Begünstigung von Gleichung (1) und (2) bedingen, verbessern die Resultate, also starke Verdünnung, erhöhte Temperatur, möglichste Vermeidung oder Herabsetzung der Konzentration von Anionen, die zur Komplexbildung oder zur Bildung schwerlöslicher Mangansalze und damit zur Verzögerung der Umsetzung führen

b) Vermeidung der Bedingungen, die zu einer Umsetzung nach Gleichung (3) führen, also namentlich alkalische Reaktion, wie ihn ein Ueberschuß an Zinkoxyd bedingen kann

c) Verzögerung der Mangandioxydfällung bis zur völligen Oxydation des Manganosalzes nach den Umsetzungsgleichungen (1) und (2), eine Verzögerung, die bei der ersten Arbeitsweise von Deiß durch die Bildung von Fe(OH)_3 als Schutzkolloid bei der Neutralisation der FeCl_3 -Lösungen erzielt wurde.

d) Verwendung eines Permanganatuberschusses.

Den Schwerpunkt legt Deiß auf die möglichst rasche Vermischung mit der Permanganatlösung. Auch hier ist es also wiederum jene selbe Bedingung, an die nach Soxhlet die Traubenzuckertitration mittels Fehlingscher Lösung gebunden ist. Ist dies tatsächlich kein bloß äußerliches und zufälliges Zusammentreffen, so würde dies vielleicht noch eine andere Auffassung des zu niedrigen Ausfalls der Manganwerte sowohl bei dem alten Guyardschen Verfahren und seinen Modifikationen, bei denen kein Zinkoxydzusatz zur Anwendung kommt, wie bei der Volhardschen Methode nahelegen. Wird das Kaliumpermanganat langsam zu dem Manganosalz zugegeben, so bietet sich dem reduzierten Kaliumpermanganat günstigere Gelegenheit, durch den Sauerstoff der Luft angegriffen zu werden, als wenn der Zusatz rasch erfolgt. Der einer Rückoxydation unterliegende Anteil würde sich dann wie unverändertes Kaliumpermanganat verhalten und damit den Eindruck eines geringeren Mangangehaltes vortäuschen. Doch würde mit einer solchen Auffassung weder der festgestellte geringere Sauerstoffgehalt des Niederschlags noch der eine weitgehende Verbesserung der Resultate bedingende Einfluß des Zinkoxyds geklärt, so daß man jedenfalls mit dem angeführten Moment nur als einem begleitenden Nebenumstand rechnen kann.

Das Manganosulfat als Beschleuniger der Kaliumpermanganat-Wasserstoffperoxydreaktion.

Bei der Bestimmung des Wasserstoffperoxyds durch Titration mit Kaliumpermanganat¹⁾ bewirkt ein Zusatz von Manganosulfat²⁾

¹⁾ Thénard, *Compt. rend.* 76 (1878) 1023; Lindner, *Monit. scient.* [3] 15 (1885) 818.

²⁾ Engel, *Bull. Soc. Chim. Paris* [3] 5 (1891) 641.

genau in derselben Weise wie bei den im vorherigen angeführten Reaktionen eine Beschleunigung des Vorgangs¹⁾. Nach de Koninck²⁾ wird die wasserstoffperoxydhaltige Lösung mit viel verdünnter Schwefelsäure und wenigen Tropfen Mangansulfatlösung versetzt, worauf man bis zur bleibenden Rotfärbung titrierte Kaliumpermanganatlösung zulaßt.

Der Einfluß von Mangansalzen auf die Sulfitoxydation durch Permanganat.

Die Kapitel: „Den katalytischen verwandte Erscheinungen“ und „Die negative Katalyse“ des *allgemeinen Teils* haben schon reichlich Gelegenheit geboten, auf das äußerst interessante Verhalten der Sulfite bei ihrer freiwilligen Oxydation in Gegenwart anderer meist selbst oxydabler Stoffe, wie Mangan-, Eisen-, Kupfersalz- und Arsenitlösungen, auf die wechselseitige Induktion der oxydablen Materien einzugehen³⁾. Auch wird der den Peroxyden gewidmete Beitrag der vorliegenden Sammlung sich des weiteren mit jenen merkwürdigen Induktionserscheinungen zu befassen haben; denn Manganperoxyd bildet sich, wenn Mangansalze, nach der Liebigschen Ausdrucksweise, von der Oxydation gleichzeitig anwesender schwefliger Säure „angesteckt“ werden, und Peroxyde müssen es sein, auf deren intermediärer Bildung das von Schönbein beobachtete gesteigerte Oxydations-Reduktionsvermögen der Schwermetallsalze enthaltenden, dunkelfarbigten Lösungen von schwefliger Säure, Schwefelwasserstoff und Thiosulfat beruht, Eigentümlichkeiten, mit denen die historisch interessante Methode, welche im Jahre 1854 von Scherer für die Direkttitration von Ferrisalzen mittels Thiosulfat angegeben worden ist, zu rechnen hat. Die starke Beeinflussbarkeit der Oxydationsverhältnisse von Sulfidlösungen durch Fremdstoffe, die in neuester Zeit von Berg⁴⁾ für die Chloride des Mangans und Eisens wieder hervorgehoben und für Jodwasserstoff neu gefunden worden ist, läßt es erwarten, daß auch die Titration der Sulfite mit Permanganat katalytischen Einwirkungen zugänglich sein wird. Dies ist in der Tat der Fall, denn wie Milbauer⁵⁾ gezeigt hat, vermögen außer Brom und Jod, die nach

¹⁾ Vgl. Birekenbach, Die Untersuchungsmethoden des Wasserstoffperoxyds, Bd. VII der Sammlung: Die chemische Analyse.

²⁾ de Koninck, Lehrb., loc. cit. Bd. II, S. 279.

³⁾ Vgl. *Allg. Teil*, S. 226, 246, 298, 299, 800, 817, 818, 819, 820, 821, 822, 828.

⁴⁾ Berg, Compt. rend. 138 (1904) 907

⁵⁾ Milbauer, Zeitschr. f. anal. Chem. 48 (1909) 17.

Lang¹⁾ auch die Oxydationszeit der arsenigen Säure durch Permanganat in saurer Lösung verkürzen, Spuren von Schwermetallsalz, wie z. B. die Sulfate des Mangans, Quecksilbers und Eisens (resp. Eisenalaun), sowie Ammoniumvanadat, herabsetzend auf die Reaktionszeit zu wirken; auch sind diese Zusätze imstande, „die Reaktion vollkommener auch bei niedrigerer Konzentration“ zu gestalten. Dieser Einfluß kam dem Analytiker sehr gelegen, gab er doch ein Mittel an die Hand zur Eliminierung der Hindernisse, die die Sulfite ihrer Bestimmung mittels Permanganat in den Weg gelegt haben. Schon Buignet²⁾, Fordos und Gélis³⁾ sowie Péan de Saint-Gilles⁴⁾ haben auf die Unvollständigkeit der Permanganatoxydation der Sulfite wie auch anderer Schwefelverbindungen hingewiesen, und M. Hönig und Zatzek⁵⁾ haben die Ansicht ausgesprochen, daß für diese unvollständige Oxydation, die sich in einem zu niedrigen Ausfall der Resultate ausdrückt, der Uebergang eines Teils des Sulfits in Dithionat statt in Sulfat verantwortlich zu machen ist. Milbauer (loc. cit.) hat dann die Bedingungen kennen gelehrt, unter denen sich die Dithionatbildung vermeiden oder besser die Zersetzung des entstandenen Dithionats und die vollständige Oxydation der freiwerdenden schwefligen Säure bewerkstelligen läßt. Er zeigte, daß das Alkalien mit einem großen Ueberschuß von Schwefelsäure hierzu erforderlich ist; auch verbesserte er die Möglichkeiten einer vollkommenen Oxydation, wie dies aus seiner Arbeitsvorschrift geschlossen werden kann, dadurch, daß er durch Verwendung eines großen Ueberschusses von Permanganat und durch starke Verdünnung der Sulfidlösung das gegenseitige Verhältnis der Permanganat- und der Sulfitmolekelzahl zugunsten der ersteren stark verschoob und dadurch die für ein Sulfitmolekül bestehende Wahrscheinlichkeit mit einem Permanganatmolekül zusammenzustossen, welcher Zusammenstoß naturgemäß die Voraussetzung der Oxydation darstellt, vergrößerte. Nach Milbauer fallen dementsprechend die Resultate wenigstens für die Zwecke der Technik hinreichend genau aus, wenn eine Permanganatlösung, von der 1 ccm 1 mg SO_2 entspricht, in 10fachem Ueberschuß genommen und mit über 20 Volumprozent konzentrierter Schwefelsäure versetzt wird. Hierauf fügt man die stark verdünnte Sulfidlösung (im Maximum 1 mg SO_2 pro 1 ccm) hinzu und

¹⁾ C. Lang, Věstník král. české společnosti nauk, 1904.

²⁾ Buignet, Journ. Pharm. Chim. [3] 36 (1859) 122.

³⁾ Fordos u. Gélis, Journ. Pharm. Chim. [3] 36 (1859) 113.

⁴⁾ Péan de Saint-Gilles, Ann. Chim. anal. appl. [3] 55 (1859) 374.

⁵⁾ M. Hönig u. Zatzek, Monatsb. f. Chem. 4 (1887) 788.

titriert den Permanganatüberschuß mit Oxalsäure-Ferrosulfat- oder Wasserstoffperoxydlösung von bekanntem Wirkungswert zurück.

Die Anwendung des Mangans zur Beschleunigung der oxydativen Zerstörung organischer Substanzen. Eine solche kommt in Betracht bei der Bestimmung der organischen Substanz in Wässern mittels Kaliumpermanganat¹⁾. Ferner war schon im *allgemeinen Teil*²⁾ davon die Rede, daß Manganchlorür die Oxydation organischer Materien durch Salpetersäure beschleunigt und daß Villiers³⁾ diese Tatsache für die Zerstörung der organischen Substanz bei toxiologischen Untersuchungen nutzbar gemacht hat. Die Zerstörung ist jedoch, wie Kippenberger⁴⁾ gezeigt hat, keine vollständige, wenn nicht Kaliumchlorat hinzugefügt wird. Kippenberger spricht sich daher für die Beibehaltung des Fresenius-Baboschen Verfahrens⁵⁾ aus, bei welchem die Zerstörung mit Kaliumchlorat und Salzsäure ausgeführt wird; er empfiehlt jedoch zu dem mit Salzsäure versetzten Untersuchungsmaterial eine Messerspitze Manganchlorür oder Mangandioxyd als Katalysator der Reaktion hinzuzufügen. Nicht nur die Oxydation organischer Substanz durch Salpetersäure, sondern auch die mit Chlorentwicklung einhergehende Reaktion zwischen Nitraten und Salzsäure⁶⁾ wird nach Gooch und Grüner⁷⁾ durch Manganchlorür beschleunigt.

Die Anwendung des Mangandioxyds für den Bruzinachweis. Im Anschluß an die genannten Reaktionen sei noch der Bruzinachweis⁸⁾ mittels verdünnter Schwefelsäure und Braunstein erwähnt, dessen

¹⁾ Vgl. Noll, Zeitschr. f. angew. Chem. 24 (1911) 1509; Skrabal, Zeitschrift f. anorg. Chem. 68 (1910) 48; Sarkar u. Dutta, Ebenda 67 (1910) 225.

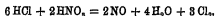
²⁾ S. 276, Fußnote 2.

³⁾ Villiers, Compt. rend. 124 (1897) 1457.

⁴⁾ Kippenberger, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 1 (1898) 688.

⁵⁾ Fresenius, Anleitung z. qual. chem. Analyse, 16. Aufl., S. 497.

⁶⁾ Die Zersetzung der Nitratre durch Salzsäure bei Luftabschluß, gemäß der Gleichung:



wird zur jodometrischen Bestimmung der Nitratre benutzt, indem man das entwickelte Chlor auf Jodkalium einwirken läßt und das in Freiheit gesetzte Jod mit Natriumthiosulfat titriert. Aus dem im Text angegebenen Grunde ist ein Zusatz von Manganchlorür zum Nitrat empfehlenswert [vgl. de Koninck, Lehrb., loc. cit. Bd. 2, 1904, S. 494].

⁷⁾ Gooch u. Grüner, Amer. Journ. Science Ser. 8 [8] 44 (1892) 117.

⁸⁾ Nach Classen, Handb. d. anal. Chem., 6. Aufl., Stuttgart 1906, S. 269, wird die farblose Bruzinlösung mit verdünnter H_2SO_4 und dann mit MnO_2 ver-

Wirkung möglicherweise ebenfalls als eine katalytische an den (ja auch bei Manganverbindungen beobachteten) Metalleinfluß beim Kjeldahl-prozeß erinnernde zu betrachten ist

b) Die spaltende Wirkung des Mangandioxyds.

Die Anwendung des Mangandioxyds zur Wasserstoffperoxyd-zersetzung. Die Zersetzung des Wasserstoffperoxyds durch Mangandioxyd wird sowohl zur Bestimmung des Wasserstoffperoxyds wie zur Bestimmung des Mangandioxyds angewandt.

Was die erstere anbetrifft, so findet sie sich eingehend im Band VII dieser Sammlung besprochen¹⁾, und es kann daher hier auf diese katalytische Methode, die an die Namen von Thénard²⁾, Sonnerat³⁾, Martinon⁴⁾, de Thierry⁵⁾, Thoms⁶⁾, Tabou-riech⁷⁾ und andere geknüpft ist, einfach verwiesen werden

Hinsichtlich der Anwendung der Wasserstoffperoxydkatalyse zur Wertbestimmung des Braunsteins sei gesagt, daß dieselbe durch Zusatz einer bestimmten Quantität des zu prüfenden Braunsteins zu einer angesäuerten Wasserstoffperoxydlösung erfolgt, nachdem die Braunsteinprobe zur Entfernung der Karbonatkohlensäure mit verdünnter Schwefelsäure geschüttelt worden ist. Der sich entwickelnde Sauerstoff wird nach Lunge⁸⁾ im Nitrometer (Ureometer) gemessen, während Vanino⁹⁾ an Stelle des Nitrometers das Azotometer und Baumann¹⁰⁾ den Apparat von Fresenius-Will¹¹⁾ empfiehlt, bei welchem letzterem der entweichende Sauerstoff aus der Gewichts-differenz berechnet wird.

setzt und damit mehrere Stunden (unter Umrühren) in Berührung gelassen. Das Filtrat zeigt dann, je nach der Bruzinquantität, gelblichrote bis blutrote Farbe.

¹⁾ Birckenbach, Die Untersuchungsmethoden des Wasserstoffperoxyds, Stuttgart 1909, S. 118, 119, 120.

²⁾ Thénard, *Traité de Chimie* 1, 209

³⁾ Sonnerat, *Rep. anal. Chem.* 3 (1888) 278; *Journ. Pharm. Chim.* [6] 7 (1898) 688.

⁴⁾ Martinon, *Bull. Soc. Chim. Paris [Nouv. sér.]* 42 (1884) 449.

⁵⁾ de Thierry, *Compt. rend.* 102 (1886) 611.

⁶⁾ Thoms, *Archiv d. Pharm.* [8] 25 (1887) 885.

⁷⁾ Tabouirich, *Journ. Pharm. Chim.* [6] 14 (1901) 422.

⁸⁾ Lunge, Ueber die Anwendung des Wasserstoffperoxyds zur Wertbestimmung des Chlorkalks, Braunsteins und Chamaleons auf gasvolumetrischem Weg, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 3 (1890) 6; siehe Ebenda auch S. 136.

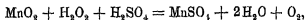
⁹⁾ Vanino, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 3 (1890) 80, 509; dasselbe finden sich bequeme Tabellen.

¹⁰⁾ Baumann, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 3 (1890) 72.

¹¹⁾ Fresenius, *Quantitative Analyse*, 6. Aufl., S. 444.

Nach Baumanns Vorschrift werden 2—3 g Braunstein mit 30 ccm 25 %iger Schwefelsäure¹⁾ und hierauf allmählich mit 40 ccm Wasserstoffperoxydlösung behandelt. Nach beendigter Zersetzung saugt man Luft durch den Apparat, um den Sauerstoff zu verdrängen.

Was den Mechanismus der Reaktion betrifft, so würde es sich nach der Formel, welche Lunge²⁾ der Berechnung³⁾ zugrunde gelegt hat:



allerdings um eine gewöhnliche chemische Umsetzung handeln. Tatsächlich findet nach Bredig und Marck⁴⁾ wenigstens beim kolloidalen Mangandioxyd in den schwachsauren Lösungen, welche das Wasserstoffperoxyd selbst darstellt, keine Katalyse statt. In solchen keine fremde Säure enthaltenden Reaktionsgemischen bleibt überhaupt jegliche Zersetzung aus, da dann offenbar auch die Bedingungen für einen chemischen Umsatz unter Sauerstoffentwicklung fortfallen. Wie Bredig und Marck an Hand der Leitfähigkeitserhöhung zeigen konnten, vermag sich kolloidales Mangandioxyd zu einem gewissen Betrag in Wasserstoffperoxyd zu einem farblosen, zur Zersetzung des Wasserstoffperoxyds nicht befähigten Manganosalz, einem Peroxydat von der Form:



zu lösen. Die Manganquantitäten, welche Wasserstoffperoxydlösungen verschiedener Konzentration bei bestimmter Temperatur aufzunehmen vermögen, ehe sie der katalytischen Zersetzung unter dem Einfluß eines Ueberschusses des Kolloids verfallen, haben die beiden Forscher auf gasvolumetrischem Wege festgestellt, indem „die ziemlich plötzlich einsetzende katalytische Sauerstoffgasentwicklung als Indikator für einen beginnenden Ueberschuß an ungelöstem Kolloid“ zu dienen vermag. Es muß jedoch hinzugefügt werden, daß für den Zustand des Mangandioxyds, wie derselbe im Braunstein vorliegt, und für die

¹⁾ Die Schwefelsäure wird mit dem dreifachen Gewicht Wasser verdünnt.

²⁾ Lunge, Zeitschr. f. angew. Chem. 3 (1890) 6

³⁾ Nur die Hälfte des entwickelten Sauerstoffs fällt auf Rechnung des Braunsteins. Jedem Kubikzentimeter Sauerstoff entsprechen also 0,008897 g MnO₂. Die Anzahl Kubikzentimeter des entwickelten Sauerstoffs geben direkt den Prozentgehalt der Braunsteinprobe an Mangandioxyd an, wenn 0,3897 g Braunstein zur Reaktion gebracht wurden.

⁴⁾ Bredig u. Marck, Ueber kolloidales Mangandioxydsol und sein Verhalten gegen Wasserstoffperoxyd, Overgedrukt uit Het „Gedenkboek van Bemmelen“, 1910 (Sep.); Marck, Dissert., Heidelberg 1907.

Versuchsbedingungen, die für die oben besprochenen Braunsteinbestimmungsmethoden in Betracht kommen, diese komplizierten Verhältnisse vielleicht gänzlich bedeutungslos sind; denn Bredig und Marck gelang es nicht, getrocknetes Mangandioxyd durch Wasserstoffperoxyd in Lösung zu bringen; es trat statt dessen sofortige lebhaftere Sauerstoffentwicklung ein, wobei es von den besonderen Versuchsbedingungen abhängig sein mag, welchen Anteil an dieser Zersetzung die rein chemische und welchen die katalytische Komponente besitzt. Dagegen muß mit den Versuchsergebnissen von Bredig und Marck, wie mit der Wasserstoffperoxydkatalyse des Mangandioxyds überhaupt zweifellos dort gerechnet werden, wo es sich um die Bestimmung des Wirkungswertes von Mangandioxydpräparaten handelt, welche neuerdings von der chemischen Industrie zur raschen Sauerstoffentwicklung, speziell zur Herstellung von Sauerstoffbadern, auf den Markt gebracht werden. Wenn sich der angegebene Zweck nicht nur als eine vorübergehende medizinische Mode erweist, so wird sich der Analytiker in Zukunft wohl auch mit der Prüfung der im Handel kommenden Mangandioxydpräparate auf einen nicht ganz unbedenklichen Sublimatzusatz zu beschäftigen haben; denn, wie ebenfalls Bredig und Marck nachgewiesen haben, ist das Sublimat, dessen stark aktivierenden Fähigkeiten gegenüber dem Goldhydrosol und anderen Katalysatoren schon im Kapitel: „Katalytische Wechselwirkungen“ des *allgemeinen Teils* Beachtung geschenkt worden ist, insofern, die Wasserstoffperoxyd zersetzende Wirkung des wegen seiner Billigkeit für praktische Zwecke besonders in Betracht fallenden Mangandioxyds sehr erheblich zu steigern. So fanden Bredig und Marck bei einem Versuch ohne Sublimatzusatz eine Reaktionsdauer von 65 Minuten, während in Gegenwart von Sublimat nur 27 Minuten erforderlich waren. Der Einfluß ist ein wechselseitiger¹⁾;

¹⁾ Mit Rücksicht auf das häufige Vorkommen von Mangan bei pflanzlichen Oxydasen ist es von Interesse, daß sich auch in der organisierten Natur ein Synergismus (Förderung) und Antagonismus des Mangans und der dasselbe begleitenden Metalle geltend macht. Bertrand u. Javillier, *Compt. rend.* 152 (1911) 900, 1337, fanden, daß Mangan, dessen Fixierung in den Pflanzen durch Zinkgegenwart vermehrt wird und Zink gemeinschaftlich eine stärkere Gesamtaufnahme an mineralischen Stoffen beim *Aspergillus niger* bewirken als jedes für sich allein, und Stoklasa, *Ebenda* 152 (1911) 1340, fand, daß das Gemisch von Mangan und Aluminium einen hemmenden Einfluß auf die pflanzliche Entwicklung ausübt, während die Komponenten in der nämlichen Konzentration (1‰) eine Wachstumssteigerung auszulösen vermögen. Stärkere Konzentrationen besitzen jedoch auch bei den Komponenten allein eine hemmende Wirkung, wes-

denn wie die Wasserstoffperoxydkatalyse durch Sublimat aktiviert wird, welches letzteres hierbei eine Reduktion zu Sublimat und metallischem Quecksilber erleidet, so erfährt auch umgekehrt die Reduktion des Sublimats durch Wasserstoffperoxyd eine Beschleunigung in Gegenwart des Mangandioxydhydrosols. Um eine Theorie dieser wechselseitigen Reaktionsbegünstigung zu geben, reicht das vorhandene Tatsachenmaterial noch nicht aus. Man kann an die Bildung leicht zersetzlicher Mangandioxydsulphatkomplexe denken, durch deren Zerfall beide Komponenten in den reaktionsfähigen Status nascens gelangen; man kann auch Komplexe mit dem Wasserstoffperoxyd ins Auge fassen, peroxydische Systeme, bei denen wie bei den natürlichen Oxydasen Katalase-, Peroxydase- und Reduktasewirkung durch einen feinverschlungenen Reaktionsmechanismus gekoppelt ist. Allerdings fehlt als Stütze¹⁾ für eine solche Annahme bisher der Nachweis von Sauerstoffübertragungen in den Lösungen, die kolloidales Mangandioxyd und Wasserstoffperoxyd enthalten. Doch dürften solche wohl gefunden werden bei den längst bekannten Sauerstoff übertragenden Fähigkeiten des Manganperoxyds, die auch neuerdings von Matignon und Trannoy²⁾ zur Oxydation brennbarer Gase, z. B. des Aethers, wieder hervorgeholt worden sind³⁾.

Außer dem schon erwähnten hat Baumann auch ein maßanalytisches Verfahren angegeben, nach welchem zu dem feingepulverten Braunstein (0,4—1 g) und 50 ccm verdünnter Schwefelsäure Wasserstoffperoxydlösung im Ueberschuß gesetzt und das Reaktionsgemisch $\frac{1}{2}$ Stunde digeriert wird. Der unverbrauchte Wasserstoffperoxydrest wird dann mit Kaliumpermanganatlösung zurucktitriert. Diese Methode kommt jedoch nur dann in Frage, wenn der Braunstein weder Eisenoxydul noch Eisenoxydoxydul enthält, da diese Verbindungen mit dem Wasserstoffperoxyd reagieren⁴⁾.

halb der gegenteilige Einfluß des Gemisches auch auf einer Verstärkung des Einzeleinflusses der Bestandteile beruhen kann.

¹⁾ Vgl. jedoch den den Fermenten gewidmeten Beitrag dieser Sammlung, das Kapitel Oxydasen sowie Woker, Ber. d. chem. Ges. 47 (1914) 1024; Zeitschr. f. allg. Physiol. 16 (1914) 841; Begemann, Ebenda 16 (1914) 352 und Inaug.-Dissert. der Universität Bern, 1914.

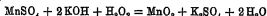
²⁾ Matignon u. Trannoy, Compt. rend. 142 (1906) 1210.

³⁾ Diese Forscher verwenden zu demselben Zweck auch die leicht beim Glühen in Oxyde überführbaren Nitrate des Mangan, Chrom, Kupfer, Cer, Silber, Eisen, Kobalt und Nickel, während Sabatier u. Minot, Compt. rend. 142 (1906) 1894, direkt die Oxydation benutzen.

⁴⁾ Soll das Mangan in einem Mangansalz bestimmt werden, so wird das-

c) Mangan als Induktor von Fällungsreaktionen.

Die Fällung des Mangans durch die verschiedenartigsten Agenzien zeigt die in der analytischen Chemie so ungemein störende Eigentümlichkeit, gleichzeitig anwesende Metalle mitfällbar zu machen. So leidet die Bestimmung des Mangans mittels Alkaliphosphaten¹⁾ darunter, daß Zink, Nickel, Kupfer und andere Metalle, die für sich allein aus einer chlorammoniumhaltigen ammoniakalischen Lösung durch Alkaliphosphate nicht gefällt werden, in den Ammoniummanganophosphatniederschlag mit eingehen²⁾. In gleicher Weise unterliegen die das Mangan in den Erzen begleitenden Metalle, vor allem Nickel, Kobalt und Zink³⁾, der Mitfällung bei der Bestimmung des Mangans mittels Quecksilberoxyd und Brom⁴⁾ sowie bei der Fällung des Mangans aus essigsaurer Lösung durch Chlor oder Brom⁵⁾ und bei der selbe beim Zusammenbringen mit alkalischem Wasserstoffperoxyd voreist nach der Gleichung:



in Manganperoxyd übergeführt. Hierauf wird das Mangansuperoxyd ohne Entfernen des Wasserstoffperoxydüberschusses mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und durch Zusatz von 50 ccm Wasserstoffperoxydlösung gelöst. Der Ueberschuß an Wasserstoffperoxyd wird dann durch Kaliumpermanganat ermittelt und daraus der Mangangehalt der zu analysierenden Flüssigkeit erhalten, gestützt auf die folgende Ueberlegung: Die Hälfte des verbrauchten Wasserstoffperoxyds wird zur Bildung des Mangandioxyds, die andere Hälfte zur Reaktion mit dem Mangandioxyd verbraucht. Um die dem Mangangehalt äquivalente Wasserstoffperoxydquantität zu erhalten, muß man daher die angewandte Menge durch zwei dividieren. Viel Salzsäure und Chloride wirken störend. Alkalichloride lassen sich durch Zusatz von 2 ccm konzentrierter Schwefelsäure und Abdampfen der frei werdenden Salzsäure unschädlich machen; Eisenchlorid dagegen bedingt, daß ca. 1,17% Mangan zu wenig gefunden wird.

¹⁾ de Koninck-Meineke, Lehrb. d. qual. u. quant. chem. Analyse, Bd. 1, 1904, S. 491.

²⁾ Sind die Fremdmetalle nur in geringer Menge vorhanden, so ist ihre Mitfällung eine vollständige (Meineke).

³⁾ Das Zink ist überhaupt zur Mitfällung geneigt, was bei der Analyse von Zinkerzen berücksichtigt werden muß. Denn bei der Ausfällung der das Zink begleitenden Metalle reißen die Niederschläge immer etwas Zink mit, weshalb ein nochmaliges Lösen und Füllen der Niederschläge erforderlich ist (de Koninck, loc. cit. vorletzte Fußnote, Bd. I, S. 530). Auch das Arsenisulfid, welches sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Arsenlösung bildet, vermag gleichzeitig anwesendes Zink mehr oder weniger vollständig mitzureißen (de Koninck, loc. cit. Bd. 2, 1904, S. 178).

⁴⁾ de Koninck, loc. cit. vorige Fußnote, Bd. 1, S. 491

⁵⁾ Eggertz, Zeitschr. f. anal. Chem. 7 (1868) 495; Fresenius, Ebenda 11 (1872) 295.

Manganbestimmung mittels Ammoniak und Brom¹⁾. Des weiteren werden fremde Metalle bei der Fällung des Mangans durch Kaliumchlorat in Gegenwart von Salpetersäure²⁾ mitgerissen³⁾, und endlich ist der Mangandioxydniederschlag, den man beim Durchleiten eines bromierten Luftstromes erhält⁴⁾, mit den gleichzeitig mit dem Mangan in der Lösung vorhanden gewesenen Metallen aus der Barium-⁵⁾ und Kaliumgruppe verunreinigt⁶⁾.

d) Mangannitrat als Induktor von Lösungsreaktionen.

Mehr vom allgemein chemischen als vom analytischen Standpunkt interessant ist die von Prafulla Chandra Ray⁷⁾ beobachtete Beschleunigung, welche Mangannitrat auf die Lösung des Quecksilbers in Salpetersäure ausübt, während Ferrisalz umgekehrt wirkt. Doch dürfte es sich hierbei nicht um eine spezifische Manganwirkung handeln, da einerseits Mangansulfat wirkungslos ist, während andererseits Salze, die mit dem Mangannitrat die NO_3 -Komponente gemeinsam haben, wie NaNO_3 , die Lösung begünstigen, gerade so wie die Löslichkeit des Kupfers in Salpetersäure nach Rennie und Cocke⁸⁾ durch die Nitrate des Kalium, Rubidium und Cäsium verändert wird. In all den Fällen erscheint eine Bildung der lösungsbegünstigenden salpetrigen Säure, wenn auch nur in Spuren, möglich.

Die analytische Anwendung der Eisenkatalyse.

In den vorangegangenen wie in den folgenden Abschnitten dieses Kapitels wurde im Zusammenhang mit der verwandten Wirkung anderer Metalle manches erwähnt, das auch für das Eisen Geltung

¹⁾ de Koninck, loc. cit. vorletzte Fußnote, Bd. 1, S. 492, betont daher bei dieser und den vorigen Manganbestimmungsmethoden die Notwendigkeit der doppelten Fällung.

²⁾ Beilstein u. Jawein, Ber. d. chem. Ges. 12 (1879) 1528, 2096

³⁾ de Koninck, loc. cit. vorletzte Fußnote, Bd. 1, S. 498.

⁴⁾ de Koninck, loc. cit. vorige Fußnote, Bd. 1, S. 598.

⁵⁾ Barium selbst ist am empfindlichsten (nächst ihm das Kalzium). Das Barium läßt sich nicht einmal durch doppelte Fällung eliminieren, sondern nur durch Zusatz eines Sulfates zu dem wiedergelosten Mangandioxydniederschlag, worauf bei Manganneranalysen Rücksicht genommen werden muß

⁶⁾ Gibbs, Zeitschr. f. anal. Chem. 3 (1864) 381.

⁷⁾ Prafulla Chandra Ray, Journ. Chem. Soc. London 99 (1911) 1012

⁸⁾ Rennie u. Cocke, Journ. Chem. Soc. London 93 (1908) 1162, 99 (1911) 1085.

besitzt, worauf an dieser Stelle hingewiesen sei¹⁾ Wie bei den übrigen Metallen, so ist auch hier von großer Wichtigkeit:

a) Die Anwendung des Eisens als Sauerstoffüberträger.

1. Bei Flüssigkeiten.

Die Guajakreaktion auf Blut und verwandte Reaktionen.

Die Schönbein-van Deensche Probe. Analytisch muß ferner auf die sauerstoffübertragende Wirkung der Eisenoxyde und Salze Rücksicht genommen werden bei der Terpentinguajakprobe auf Blut, da sie, ebenso wie der eisenhaltige Bestandteil des Blutes, das Hämoglobin resp. Hämatin²⁾, Bläuung der Guajaktinktur veranlassen³⁾.

¹⁾ Vgl. S. 856, 879, 880, 882, 883, 395, 411, 412, 415—417, 419, 428, 429, 464, 465 u. 470, sowie im folgenden S. 497—499, 511, 580, 583—586, 552, 555, 575, 581.

²⁾ Das salzsaure Hämatin, das Hamin blaut, da das Hämatin der Träger des Eisens im Blut ist, die Guajaktinktur ebenfalls, und Schär hat daher die Guajakprobe zur Identifizierung von Häminkristallen empfohlen. Das die Guajakbläuung veranlassende Prinzip ist also das nämliche, welches vermöge seines Gehaltes an lockerem, peroxydisch gebundenem Sauerstoff die als Atmung in die Erscheinung tretende Sauerstoffübertragung im höheren Organismus ermöglicht, eine Fähigkeit, die sich auch gegenüber niedrigen Organismen, wie *Choleira*, *Vibrio Metschnikoff*, durch deren gesteigertes Wachstum in Gegenwart von Hämatin dokumentiert (siehe Weichardt, Archiv f. Hygiene 73 (1911) 153]. Die Guajakreaktion stellt demnach gewissermaßen ein Modell für die erwähnten lebenserhaltenden Prozesse dar.

Unter den Akzeptoren für den disponiblen Sauerstoff des Hämamins kommt in physiologischer Hinsicht dem Zucker eine besondere Bedeutung zu. Es gewährt daher hervorragendes Interesse, daß Schade, Münch. med. Wochenschi. (1905) Nr. 36 (Sep.), anknüpfend an eine Angabe von Landolt, Lehrb. d. Physiol. des Menschen, 1893, S. 41, über die sauerstoffübertragende Wirkung des Hämoglobins gegenüber gelöstem Zucker, die in ihrer Wirkung frappante Tatsache feststellen konnte, daß ein Tropfen menschlichen Blutes noch in Verdünnungen von 1:6 bis 1:8 Rohrzucker und in geringerem Maße Traubenzucker, in intensivster Weise brennbar macht. Die Wirkung würde sich wohl auch zur gerichtlichen Feststellung von Blut benutzen lassen, besonders dann, wenn die Spuren eines Verbrechens durch Verbrennen der blutgetränkten Kleidungsstücke verwischt worden sind; denn die Blutasche zeigt die nämlichen Eigentümlichkeiten. Leider steht aber der analytischen Anwendbarkeit der schonen Schadeschen Beobachtung, wo nicht ganz besonders günstige Verhältnisse vorliegen, die große Vieldeutigkeit der Reaktion im Wege. Die verschiedensten anderen Organstoffe und Vegetabilien als solche wie in veraschtem Zustand vermögen Zucker brennbar zu machen und nicht besser steht es in dieser Hinsicht um die auf demselben Prinzip basierende handlichere und zu quantitativen Schlüssen geeignetere Form

Schon bald nach der Einführung dieser ursprünglich von Schönbein stammenden Blutreaktion in die forensische Praxis durch van Deen¹⁾ wurde auf die durch die analoge Wirkung von Eisensalzen bedingte Unsicherheit dieser Blutprobe²⁾ aufmerksam gemacht. Einzelne Chemiker haben zwar bis in die neueste Zeit hinein die Ansicht vertreten, daß Eisensalze und andere anorganische Substanzen^{3a)} sich dadurch von Blut unterscheiden lassen, daß sie schon vor dem Zusatz des Terpentins die Guajaktinktur bläuen. Nach der überwiegenden Zahl der namhaftesten Autoren, die sich mit der Schönbein-van Deen-schen Reaktion beschäftigt haben⁴⁾, trifft dies jedoch keineswegs all-

der ingenösen Oxydationsprobe, bei welcher nicht der Luftsauerstoff, sondern der Sauerstoff des Methylenblaus die Zuckeroxydation besorgt. Dagegen kann gerade diese letztere Methode sehr wohl imstande sein, die Erwartungen zu erfüllen, welche Schade selbst an dieselbe geknüpft hat, die Erwartung, die katalytische Kraft der einzelnen Gewebeelemente nach dem zeitlichen Eintritt der Entfärbung des Methylenblaus durch Gewebestoff + Zucker (die weder durch Zucker allein noch durch die zu prüfende Substanz, z. B. Fleischasche, allein erfolgt) bemessen zu können. Schade hat dabei die beiden Möglichkeiten ins Auge gefaßt: entweder die geringste Quantität des Katalysators festzustellen, die innerhalb einer bestimmten Zeit zum Hervorrufen einer bestimmten Wirkung notwendig ist, oder die Zeit zu messen, in der eine bestimmte Katalysatormenge einen bestimmten Effekt erzielt. Die hitzebeständigen Katalysatoren der Zuckerverbrennung hat Schade als Oxydatoren bezeichnet und damit ihre von den hitzeunbeständigen Oxydasen abweichende Eigenart zum Ausdruck gebracht.

¹⁾ Siehe hierüber auch den von den biologischen Katalysatoren (Fermente) handelnden Band der Sammlung: „Die chemische Analyse“.

¹⁾ van Deen, Tinctura Guaiaci und ein Ozonträger als Reagens auf sehr kleine Blutmengen, Archiv f. d. holländ. Beitr. z. Naturwiss. u. Heilk., Utrecht 1861, S. 4.

²⁾ Auch organische Stoffe, insbesondere Fermente (Oxydasen von Speichel, Organextrakten, Eiter usw.) vermögen die Guajaktinktur in Gegenwart von ozonisiertem Terpentinöl zu bläuen. Da diese Körper jedoch nicht kochbeständig sind, so gelingt es, ihren Einfluß durch vorheriges Erhitzen auf 100° (auf dem Wasserbad) auszuschalten.

^{3a)} Platin, Kuprisalze, Bleioxydul, Halogene, Salpetersäure, salpetrige Säure und Rhodanverbindungen.

⁴⁾ Siehe über diesen Gegenstand, außer den im Text genannten, auch die folgenden Forscher: Hadelich, Jahresber. üb. d. Fortschr. d. Chem. (1862) 46; Schönbein, Ebenda (1868) 639; Zeitschr. f. anal. Chem. 7 (1868) 486; Almén, Zeitschr. f. anal. Chem. 13 (1874) 104; Pflüger, Jahresber. üb. d. Fortschr. d. Tierchemie (1875) 81; Hünefeld, Die Blutproben vor Gericht, 1875; Fahrner, Ueber den Nachweis von Blut mittels der Guajakprobe, Inaug.-Dissert., Würzburg 1876; Herzig, Monatsb. f. Chem. 3 (1882) 118; v. Sonnenschein, Handb. d. gerichtl. Chem., 1885; Brücke, Monatsb. f. Chem. 10 (1889) 129; Schuster, Die Guajak-Blutreaktion und ihre klinische Brauchbarkeit, Inaug.-Dissert., Bonn 1890,

gemein zu. Insbesondere sind es das Eisenoxydul und seine Salze¹⁾, welche nach Schaefer²⁾ zu Täuschungen Anlaß geben, da sie die Blaufärbung unter ganz denselben Bedingungen geben wie das Blut³⁾. Diese Ansicht, wonach also solche Eisenverbindungen in der filtrierten Lösung vorhanden sein können, die, genau so wie der Bluffarbstoff, erst nach Zugabe von Terpentinöl die Bläuung hervorrufen, ist vor einigen Jahren durch eine sehr gründliche Untersuchung von Bolland⁴⁾ vollauf bestätigt worden. Auch hat diese Untersuchung wichtige Aufschlüsse über die Art der Wirkung der Ferrosalze und über die Möglichkeit, dieselbe zu hemmen, gegeben. Nur unterhalb einer gewissen Konzentration geht die Intensität der Bläuung der Eisenmenge parallel. Oberhalb dieser Grenze ist dagegen die Farbintensität der vorhandenen Eisenquantität umgekehrt proportional. Bolland erklärt sich dieses merkwürdige Verhalten durch die Annahme, daß nur ein aliquoter Teil der betreffenden Eisenverbindung als Sauerstoffübertragender Katalysator zur Wirkung gelangt, während der Ueberschuß auf das erste Reaktionsprodukt — vielleicht infolge eines reduzierenden Einflusses — schädigend einwirkt⁵⁾.

S. 18—32; Ludwig, Medizinische Chemie, 1895; Siefert, Vierteljahrsschr. f. gerichtl. Med. u. öffentl. Sanitätswesen [3. F.] 16 (1898) 1; Breteau, Zeitschr. f. anal. Chem. 39 (1900) 186, 520; danach zitiert Journ. Pharm. Chim. [6] 4 (1896) 569; Döbner, Archiv d. Pharm. 234 (1896) 614; Döbner u. Lübker, Ebenda 234 (1896) 590; Zeitschr. f. anal. Chem. 37 (1898) 458; Herzog u. Schiff, Monatsch. f. Chem. 18 (1897) 714; Vitali, Boll. chim. farm. 39 (1900) 698; Zeitschr. f. anal. Chem. 40 (1901) 691, 43 (1904) 466; Otto, Anleitung zur Ausmittlung der Gifte und zur Erkennung der Blutflecken, 1896; Schaefer, Archiv d. Pharm. 236 (1898) 571, 238 (1900) 279; Zeitschr. f. anal. Chem. 39 (1900) 134, 42 (1903) 7; Pharm. Zentralh. 46 (1905) 206, 509; Liebermann, Pfügers Archiv 104 (1904) 207; Senter, Zeitschr. f. physik. Chem. 44 (1908) 258, 51 (1905) 672; Wender, Oesterr. Chem.-Ztg. 7 (1904) 583; Aso, Ber. d. chem. Ges. 37 (1904) 26; Willcock, Proc. Soc. Chem. London 20 (1904) 20; Petit u. Mayer, Compt. rend. 141 (1905) 198; Autenrieth, Die Auffindung der Gifte usw., 1908; Autenrieth u. Dennstedt-Voigtländer, Die Untersuchung von Blut, 1906; Ville u. Moitessier, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 27 (1902) 1003; Artur Schulz, Vierteljahrsschrift f. gerichtl. Medizin u. öffentl. Sanitätswesen [3. F.] 22 (1901) 104; Rossel, Deutsches Archiv f. klin. Medizin 76 (1903) 505; Zeitschr. f. anal. Chem. 41 (1902) 714, 42 (1903) 9, 43 (1904) 465; Utz, Oesterr. Chem.-Ztg. 5 (1902) 558.

¹⁾ Eisenoxydsalze blauen jedoch ebenfalls. Eisenchlorid wirkt noch in einer Verdünnung von 1:60 000.

²⁾ Schaefer, loc. cit. vorletzte Fußnote.

³⁾ Vitali, Giorn. di Farm. di Trieste 7 (1902) 193, betont gleichfalls die Notwendigkeit, vor der Prüfung auf Blut das Fehlen von Eisensalzen festzustellen.

⁴⁾ Bolland, Zeitschr. f. anal. Chem. 46 (1907) 621.

⁵⁾ Man kann die Entfärbung, wie mir scheint, auch darauf zurückführen,

Die Mindestmenge Ferroeisen, welche noch die Reaktion zu geben vermag, beträgt nach Bolland 0,000002 g in einer Verdünnung von 1:2500 000¹⁾. Ist jedoch Zitronensäure zugegen, auf deren paralyserenden Einfluß gegenüber Eisenchlorid schon früher Petit und Mayer²⁾ aufmerksam gemacht haben, so sind unvergleichlich viel größere Eisenquantitäten zum Zustandekommen der Reaktion erforderlich. Bis zu 0,0047 g Ferroeisen³⁾ werden nach Bolland durch den Zusatz von 0,044 g kristallisierter Zitronensäure vollständig in ihrer Wirkung auf die terpentinhaltige Guajak tinktur gehemmt, während 0,000679 g Hämoglobin⁴⁾ unter den nämlichen Bedingungen noch imstande sind, die Bläuung hervorzurufen, wenn als Reagens 1 ccm alkoholsche 0,5%ige Guajakonsäurelösung⁵⁾ und 1 ccm Terpentinöl⁶⁾ verwendet werden. Die Hemmungswirkung der Zitronensäure ist vielleicht dem im Kapitel V besprochenen Ionenantagonismus ungleich geladener Ionen zu subsumieren, indem das dreiwertige Anion der Zitronensäure den Einfluß des zweiwertigen Ferrokations z. B. durch die Bildung eines isoelektrischen Komplexes paralyisiert. Das organisch gebundene Eisen des Hämoglobins würde demgegenüber den Ionen keinen Angriffspunkt darbieten und folglich auch keine Ablenkung von seinem Wirkungsfeld erfahren. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Hämoglobin und Ferrosalzen können diese beiden Katalysatoren der Guajakbläuung miteinander in eine Wechselwirkung treten, die den negativen Ausfall der Probe zur Folge hat, und es ist daher

daß durch einen Ueberschuß des Katalysators die Oxydation zu so energischem Verlauf gebracht wird, daß das zuerst gebildete blaue Produkt völlig zerstört wird, geradeso, wie ja auch das Molekül des Indigos, welches durch gelinde Oxydation aus dem Indigweiß entsteht, durch gewisse sauerstoffübertragende Katalysatoren unter Entfärbung weiter oxydiert wird (vgl. im folgenden S. 480 u. 481).

¹⁾ Bolland konstatierte eine Reaktion noch, wenn 0,000002 g Eisen in 5 ccm Flüssigkeit vorhanden waren, was der Verdünnung von 1:2500 000 entspricht.

²⁾ Petit u. Mayer, loc. cit. S. 475.

³⁾ Größere Mengen Ferrosalz kommen bei der Ausführung der Probe nach van Deens Angaben nicht in Betracht.

⁴⁾ In einer Verdünnung von 1:12 000.

⁵⁾ Werden statt 1 ccm 5 ccm der Guajakonsäure $C_{10}H_8O_6$ angewandt, so wird dadurch die Empfindlichkeit der durch Hämoglobin hervorgerufenen Guajakreaktion erhöht, während die Empfindlichkeit der durch Ferroverbindungen bedingten Guajakreaktion herabgesetzt wird. Für den Nachweis von Hämoglobin neben Ferrosalzen ist daher die Verwendung einer größeren Quantität Guajakonsäure vorteilhaft.

⁶⁾ Es ist besser, wenig Terpentinöl zu verwenden, da die Empfindlichkeit der Reaktion um so größer ist, je klarer das Reaktionsgemisch. Auch beeinträchtigt das Terpentinöl die Reaktion durch die Volumenvermehrung.

nicht angängig, ein negatives Resultat der Probe als beweisend für das Fehlen von Blutspuren zu betrachten, wie dies nicht selten geschieht. Der negative Ausfall kann geradeso gut durch gewisse Bedingungen im Reaktionsgemisch verursacht sein. Es ist nämlich zur Erzielung eines positiven Resultates erforderlich, daß um so mehr Hämoglobin vorhanden ist, je mehr Ferrosalz sich gleichzeitig in der Lösung findet. Es hängt also die Empfindlichkeit der Hämoglobinguajakreaktion von der Quantität der vorhandenen Ferrosalze ab. Unter den Bedingungen der Vitalischen Modifikation der van Deenschen Blutprobe finden sich jedoch immer weniger als 0,000292 g Eisen in der filtrierten Lösung vor, und neben dieser Quantität vermag selbst die minimale wirksame Menge Hämoglobin, also 0,000679 g, die Guajakreaktion hervorzurufen, und es bleibt dieser Einfluß des Hämoglobins auch dann völlig erhalten, wenn so viel Zitronensäure hinzugefügt wird, daß die Wirkung der gleichzeitig anwesenden Ferrosalze auf die Guajakreaktion völlig ausbleibt. Auf dieses Verhalten hat Bolland seine in dem die biologischen Katalysatoren (Fermente) behandelnden Bande dieser Sammlung angeführte Methode gegründet, um Blut auf Eisen oder Rost, auch in Gegenwart von Ferrosalzen, zu untersuchen.

Die im vorigen eingehend besprochene Wirkung des Ferroeisens ist nach Vitali¹⁾ auch die Ursache dafür, daß das sehr oft durch Eisenoxydul verunreinigte Rhodankalium mit Guajakbarzlösung und ozonisiertem Terpentinol eine Blaufärbung gibt, die zuerst Tarugi²⁾ konstatierte. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß sich hierbei Rhodaneisen bilden kann, dessen stark katalytische Wirkungen in Gegenwart von Wasserstoffperoxyd Colin und Sénéchal³⁾ beim Chinhydron und Hydrochinon feststellen konnten. Die Wirkung des Rhodaneisens läuft aber ihrerseits auch nach den letztgenannten Forschern, wenigstens zum Teil auf eine Eisenkatalyse hinaus; denn durchaus analoge sauerstoffübertragende Wirkungen gegenüber Phenolen konstatierten Colin und Sénéchal⁴⁾ auch bei dem Eisenchlorid-Wasserstoffperoxydsystem, dessen Wirksamkeit sie durch Komplexbildung mit schwachen Säuren erheblich zu verändern vermochten.

Wie das ozonisierte Terpentinöl bedingt nach Arnold und

¹⁾ Vitali, Boll. chim. farm. 42 (1903) 177, Chem.-Ztg., Rep. 27 (1903) 217.

²⁾ Tarugi, Gaz. chim. ital. 34 (1905) II, 326, machte eine Bildung von Perschwefelsäure aus der Rhodangruppe für die Blaufärbung verantwortlich.

³⁾ Colin u. Sénéchal, Compt. rend. 152 (1911) 1588.

⁴⁾ Colin u. Sénéchal, Compt. rend. 153 (1911) 76, 282.

Mentzel¹⁾ die Gegenwart von Wasserstoffperoxyd eine Bläuung der Guajak-tinktur, wenn Ferrosulfat zugegen ist²⁾. Es haftet daher dem von Carlson³⁾ vorgeschlagenen Blutnachweis mittels einer Guajak-tinktur⁴⁾, der 3%ige Wasserstoffperoxydlösung an Stelle des Terpentinols zugegeben wird⁵⁾, die nämliche Störung von seiten des Eisenoxyduls und seiner Salze an, wie der gewöhnlichen Guajakprobe auf Blut.

Die Beschleunigung der Wasserstoffperoxyd-Jodkaliumoxydation durch Ferrosulfat. In gleicher Weise wie auf Guajakharz vermag Ferrosulfat auf eine Wasserstoffperoxyd enthaltende Jodkaliumlösung einzuwirken. Die Jodausscheidung und damit die Bläuung von beigemengter verdünnter Stärkelösung, die allein nur äußerst langsam erfolgt, ist dann eine sehr rasche, und zwar kann noch 1 Milliontel

¹⁾ Arnold u. Mentzel, Ber. d. chem. Ges. 35 (1902) 1324

²⁾ Ozon wirkt schon ohne die Gegenwart von Ferrosulfat bläuend auf die Guajak-tinktur.

³⁾ Carlson, Zeitschr. f. physiol. Chem. 48 (1906) 69.

⁴⁾ Auch die Guajak-tinktur läßt sich durch ein anderes Reagens ersetzen, welches einer analogen charakteristischen Farbenreaktion, unter den gleichen Bedingungen, in Gegenwart von Blut fähig ist. Ein solches Reagens ist das Benzidin (eine Messerspitze Benzidin in ca. 2 ccm Eisessig gelöst), welches, nach Zusatz von 10—12 Tropfen einer 8%igen Wasserstoffperoxydlösung, mit Blut eine grüne bis blaue Färbung gibt. Diese in der angegebenen Form von Utz, Chem.-Ztg. 81 (1907) 787, empfohlene Reaktion setzt nach Schumm, Pharm.-Ztg. 52 (1907) 604, eine Kontrolle des zur Verwendung gelangenden Benzidins voraus. Dasselbe ist nur dann brauchbar, wenn es mit Blut noch in einer Verdünnung von 1:100 000 oder 1:200 000 nach 1—2 Minuten reagiert. Schumm hat selbst, in Gemeinschaft mit Westphal, Zeitschr. f. physiol. Chem. 46 (1907) 510, eine andere Art der Ausführung der Adlerschen Benzidinprobe [Zeitschr. f. anal. Chem. 44 (1905) 582] angegeben, siehe zweite Abteilung des Spez. Teils: Biologische Katalysatoren (Fermente).

⁵⁾ Carlson zieht diese Modifikation der Guajakprobe der gewöhnlichen vor, weil er sie für intensiver und sicherer hält. Nach Carlsons Ansicht beruht der Mechanismus der Guajakreaktion darauf, daß eine im Blut vorhandene organische Verbindung Hydroxyl aus dem ozonisierten Terpentinal oder dem Wasserstoffperoxyd an sich bindet und die so gebildete labile Verbindung würde ihrerseits das Hydroxyl auf die Guajak-tinktur übertragen. Nach der Ansicht der Verfasserin würde es dagegen zu einer Anlagerung des Wasserstoffperoxyds oder des Terpentinalperoxyds an den Blutfarbstoff kommen, und dem so gebildeten sekundären Peroxyd käme die intensive Oxydationswirkung zu, die diese „Pseudoperoxydase“ des Blutes mit den thermolabilen „Peroxydasen“ natürlicher Säfte teilt (vgl. das Kapitel über die Oxydasen in der zweiten Abteilung des Spez. Teils sowie die S. 470, Fußnote 1 zitierten Arbeiten von Woker und Begemann und die Angaben über das Formaldehydperoxyd im folgenden in diesem Abschnitt).

Wasserstoffperoxyd in Gegenwart einer ganz geringen Menge Ferrosulfatlösung auf diese Weise erkannt werden¹⁾. Diese von Schönbein²⁾ aufgefundene interessante Reaktion hat in der Folge eine reiche Bearbeitung von verschiedenen Seiten erfahren. Birckenbach hat in Bd. VII der vorliegenden Sammlung³⁾ die einschlägige Literatur eingehend gewürdigt. Auch ist die Hemmung der Reaktion durch Säuren⁴⁾, die wohl der Hemmung der Ferrosalzguajakreaktion durch Zitronensäure und den von Colin und Sénéchal (loc. cit.) beobachteten Hemmungen der Eisensalzkatalyse durch Mineralsäuren, Oxalsäure, und in geringerem Maße Zitronensäure und Essigsäure verwandt ist, sowie die Aktivierung des Ferrosulfates durch Kupfersulfat im vorhergehenden besprochen worden⁵⁾. An dieser Stelle möge daher nur noch darauf hingewiesen sein, daß Clermont⁶⁾ sowie Bokorny⁷⁾ angegeben haben, sie hätten Wasserstoffperoxyd in lebenden Pflanzenzellen mit Hilfe dieser Methode nachgewiesen. Belluci⁸⁾ zeigte jedoch, daß unter anderem der in den Zellen enthaltene Gerbstoff eine analoge Reaktion gibt. Die Reaktion kann daher zum Wasserstoffperoxydnachweis in Pflanzenzellen nicht benutzt werden, ganz abgesehen davon, daß das Wasserstoffperoxyd nach den Ergebnissen der modernsten Forschung dem lebenden Gewebe überhaupt fehlt⁹⁾.

Die Beschleunigung der Wasserstoffperoxyd-Indigooxydation durch Ferrosalze. Analytisch kommt außerdem der ebenfalls von Schön-

¹⁾ Birckenbach, loc. cit. S. 56; Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 79 (1859) 66, hat als Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion 2 Milliontel angegeben; Schöne, Ann. Chem. 196 (1879) 58; Zeitschr. f. anal. Chem. 33 (1894) 187 $\frac{1}{100}$ Milliontel; Ilosvay de Ilosva, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 2 (1889) 947, 951, 957, 960, 977, 988, 996, 784, 786, 788, 741, $\frac{1}{10}$ Milliontel.

²⁾ Schönbein, Zeitschr. f. anal. Chem. 1 (1862) 9; Journ. f. prakt. Chem. 75 (1858) 79, 78 (1859) 90.

³⁾ S. 55—68.

⁴⁾ Eine Anzahl organischer Substanzen wirkt gleichfalls hemmend; siehe Alexander Schmidt, Hämatologische Studien, Dorpat 1865, S. 15, 20, 61.

⁵⁾ Siehe dieses Kapitel unter den Kupferkatalysen, das Kapitel Katalyse durch Wasserstoffionen (negative Katalyse) und im *Allg. Teil* das Kapitel: Katalytische Wechselwirkungen, S. 521, 522.

⁶⁾ Clermont, Compt. rend. 80 (1875) 1591.

⁷⁾ Bokorny, Ber. d. bot. Ges. 7 (1889) 275.

⁸⁾ Belluci, Atti d. Reale Accad. dei Lincei 2; siehe Schiff, Ber. d. chem. Ges. 12 (1879) 136.

⁹⁾ Vgl. den Abschnitt über die Oxydasen in der den Fermenten gewidmeten zweiten Abteilung des Spez. Teils der Katalyse.

bein ¹⁾ entdeckte beschleunigende Einfluß in Betracht, welchen Ferrosalze auf die Oxydation einer Indigolösung durch Wasserstoffperoxyd ²⁾ ausüben ³⁾, ein Einfluß, welcher den soeben erwähnten Wirkungen der Eisenverbindungen völlig analog ist. Noch 0,002 % Wasserstoffperoxyd lassen sich durch eine Indigosulfosäurelösung und wenige Tropfen verdünnter Ferrosulfatlösung durch die stattfindende Entfärbung der Flüssigkeit nachweisen. Obschon die Reaktion für Wasserstoffperoxyd nicht beweisend ist ⁴⁾, bietet sie doch unter Umständen Vorteile vor anderen Nachweismethoden. So z. B. versagt die auf der vorigen Seite angeführte Bläuung des Jodkaliumstärkekleisters durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Ferrosulfat auch in der von Traube ⁵⁾ angegebenen Modifikation, wenn es sich um den Nachweis des Wasserstoffperoxydes im Harn handelt; denn sobald sich Jod, unter den angegebenen Verhältnissen, aus dem Jodkalium ausscheidet, wird es durch die in jedem Harn in erheblicher Quantität vorhandenen jodbindenden Substanzen in Beschlag genommen, weshalb die Einwirkung auf die Stärke ausbleibt. Dagegen erfährt die Entfärbung einer Indigotinktur, die sich, wie gesagt, durch Wasserstoffperoxyd allein nur sehr langsam, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Ferrosulfat dagegen in kurzer Zeit vollzieht, keine Störung durch irgendwelche Harnbestandteile ⁶⁾.

Auch die im Prinzip durchaus gleiche, der äußeren Erscheinung nach jedoch entgegengesetzte Reaktion, die Bläuung des Indigweißes durch Wasserstoffperoxyd, in Gegenwart von wenigen Tropfen verdünnter Ferrosulfatlösung, ist geeignet, Spuren von Wasserstoffperoxyd im Harn nachzuweisen ⁷⁾. Ueberschüssiges Wasserstoffperoxyd bedingt

¹⁾ Schönbein, *Zeitschr. f. anal. Chem.* 1 (1862) 12; *Journ. f. prakt. Chem.* 75 (1858) 79, 78 (1859) 90.

²⁾ Schon 0,0001 % vermögen die analoge Oxydation einer Dextrolösung durch Wasserstoffperoxyd zu beschleunigen, wie Wurster, *Compt. rend.* 87 (1878) 1198, sowie Cross, Bevan u. Smith, *Proc. Chem. Soc.* 13 (1897/98) 115, *Journ. Chem. Soc.* 73 (1898) 459, gefunden haben.

³⁾ Ungefähr auf den fünffachen Betrag läßt sich die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen Wasserstoffperoxyd und Indigo steigern, wenn man Alkali hinzusetzt [*Prud'homme*, *Bull. Soc. Chim. Paris* [8] 29 (1903) 1010]

⁴⁾ Birckenbach, loc. cit. S. 67 seines in dieser Sammlung erschienenen Werkes.

⁵⁾ Traube, *Ber. d. chem. Ges.* 17 (1884) 1062.

⁶⁾ Vgl. Neubauer u. Vogel, *Anleit. z. qual. u. quant. Analyse d. Harns*, 9. Aufl., Wiesbaden 1890, S. 25

⁷⁾ Das Reagens wird nach Neubauer u. Vogel, loc. cit. vorige Fußnote, S. 26, folgendermaßen hergestellt: In mit Indigotinktur bis zur Undurchsichtig-

jedoch eine weitergehende Oxydation unter Entfärbung. Diese an das Verhalten eines Ueberschusses von Eisensalzen bei der Guajakreaktion gemahnende Eigentümlichkeit¹⁾ zieht der Anwendbarkeit der Reaktion gewisse Grenzen. Auch muß der zu prüfende Harn ganz frisch sein, da die nämliche Reaktion durch salpetrige Säure gegeben wird. Ferner darf keine schweflige Säure zugegen sein, weil diese die Bläuung der reduzierten Indigolösung, wie auch die vorhin erwähnte Entfärbung der Indigosulfosäure verhindert, da sie instande ist, das Wasserstoffperoxyd rasch zu reduzieren.

Bei der Oxydation des Zuckers²⁾, der Weinsäure³⁾, des Glykols, Glycerins, Erythrits, Mannits, Sorbits und Dulzits⁴⁾ mittels Wasserstoffperoxyd handelt es sich ebenfalls um prinzipiell den vorigen Oxydationen analoge Verhältnisse.

Bei all den im vorigen besprochenen Ferrosalzkatalysen dürfte es sich um die Bildung eines instabilen Ferrosulfat-Wasserstoffperoxyd-komplexes oder um ein aus der Reaktion zwischen Ferrosalz und Wasserstoffperoxyd hervorgehendes Eisenperoxyd vom Charakter eines Primäroxyds handeln. Im ersteren Fall läge nach Bildungsweise und Wirkung ein anorganisches Analogon vor für die von der Verfasserin (loc. cit. S. 478) festgestellte Peroxydbildung aus Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd, der zufolge das frisch hergestellte Gemisch einer Formaldehydverdünnung und Wasserstoffperoxyd die typischen Peroxydasereaktionen: Bläuung von Benzidin, p-Phenylendiamin, Guajak-tinktur⁵⁾ und Jodkaliumstärke sowie die Entfärbung einer Indigolösung hervorzubringen vermag.

Doch auch die Oxydation des Indigos durch Chlorsäure wird nach Schönbein⁶⁾ durch Eisensalze katalysiert, und in gleicher Weise verhalten sich die Eisensalze gegenüber der Oxydation des Jodkaliums durch Chromsäure⁷⁾, Bromsäure⁸⁾ und Kaliumpersulfat⁹⁾.

keit gebläutes Wasser tropfelt man nach dem Ansäuern mit etwas Salzsäure unter Umrühren eine Lösung von Mehrfachschwefelkalium, bis gerade der Punkt völliger Entbläuung erreicht ist.

¹⁾ Vgl. S. 475 u. S. 476, Fußnote 5.

²⁾ Cross, Bevan u. Smith, loc. cit. vorige Seite, Fußnote 2; siehe auch Chem. Zentralbl. 1898 II, 19.

³⁾ Fenton. Chem. Soc. 65 (1894) 899.

⁴⁾ Chem. News 78 (1898) 187; Proc. Soc. Chem. London 14 (1898) 240

⁵⁾ Auch hier kann das gebildete Guajakblau durch eine weitergehende, in Gegenwart des Peroxyds sich vollziehende Oxydation unter Entfärbung zerstört werden.

⁶⁾ Schönbein, Pogg. Ann. 105 (1858) 265

Woker, Die Katalyse. Anorganische Katalysatoren

Die Beteiligung von Eisensalzen bei Reaktionen auf Alkaloide und einige andere Stoffe. Den genannten Reaktionen lassen sich verschiedene andere anreihen, die eine ähnliche Beeinflussung durch Eisensalze erkennen lassen. Ob bei diesen hauptsächlich Alkaloide und glukosidische Bitterstoffe betreffenden Nachweismethoden die Eisensalze eine katalytisch sauerstoffübertragende oder eine gewöhnliche oxydative Tätigkeit entwickeln, ist freilich, wie bei der ähnlichen Rolle anderer Metallsalze¹⁾, schwer zu entscheiden. Für einen rein oxydativen Einfluß würde der Umstand sprechen, daß die tiefblaue, für Kodein charakteristische Färbung, welche dessen konzentrierte schwefelsaure Lösung in Gegenwart von Eisenchloridspuren beim Erwärmen erleidet²⁾, auch durch Salpetersäure und arsensaures Natrium hervorgerufen wird³⁾. Santonin gibt ebenfalls, wenn es mit einer Mischung von gleichen Teilen konzentrierter Schwefelsäure und Wasser erhitzt und dann mit einigen Tropfen Eisenchlorid versetzt wird, eine violette Färbung⁴⁾, und auf demselben Prinzip basiert die von Takaoki Sasaki⁵⁾ für den Skatolnachweis empfohlene empfindliche Farbenreaktion mittels konzentrierter Schwefelsäure und einer Spur Ferrisalz⁶⁾.

Charakteristisch ist ferner die Farbenreaktion des Digitalins, welche man erhält, wenn man dasselbe in ungefähr 3 ccm Eisessig löst, eine Spur Eisenchloridlösung hinzufügt und das Gemisch mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure unterschichtet. Die zuerst entstehende schmutzig blaugrüne Zone verändert sich binnen kurzem. Die obere Schwefelsäureschicht nimmt eine braunrote Nuance an und darüber tritt ein breites, lebhaft blaugrünes Band auf, das allmählich einen indigoblauen Ton annimmt^{7a)}.

Endlich bedient man sich zur Identifizierung des Cholesterins bei Gallensteinuntersuchungen der Farbenreaktion (Blaufärbung), welche man erhält, wenn der ätherische Verdunstungsrückstand mit Salzsäure und einer Spur Eisenchlorid auf einer Porzellanscherbe ab-

¹⁾ Schönbein, Pogg. Ann 105 (1858) 265.

²⁾ Schilow, Zeitschr. f. physik. Chem. 27 (1898) 513.

³⁾ Pice, Inaug.-Dissert., Leipzig 1898, S. 21.

⁴⁾ Siehe a. a. O. in diesem Kapitel.

⁵⁾ Beckurts, Anal. Chem. f. Apotheker, 2. Aufl., Stuttgart 1908, S. 82, 229.

⁶⁾ Beckurts, loc. cit. S. 82.

⁷⁾ Beckurts, loc. cit. S. 91.

⁸⁾ Takaoki Sasaki, Biochem. Zeitschr. 23 (1909) 402, 29 (1910) 395.

⁹⁾ 100 g H_2SO_4 enthalten 0,0002 g Eisen. Ein größerer Ferrisalzgehalt wirkt störend.

^{7a)} Beckurts, loc. cit. S. 90.

gedampft wird¹⁾ — Im Gegensatz zu diesen in saurer Lösung sich vollziehenden Farbenreaktionen kommt bei der Aldehydprobe von Velardi²⁾ das Eisenchlorid in alkalischer Lösung zur Einwirkung. Die Probe wird in der Weise ausgeführt, daß man wenige Tropfen des auf Aldehyde zu prüfenden ätherischen Oels mit etwas Benzolsulfohydroxamsäure und alkoholischem Kaliumhydroxyd erhitzt, nach dem Abkühlen mit Wasser verdünnt und Eisenchlorid hinzufügt. Je nach der Art des Oels verrät sich der Aldehyd durch eine Rot- bis Gelbfärbung.

2. Bei festen Körpern.

Die Verbrennungsprobe. Sauerstoffübertragungen des Eisens bei festen Körpern hat Schade³⁾ bei der sog. „Verbrennungsprobe“ beobachtet. Er bezeichnet damit die Erscheinung, daß Zucker in Berührung mit Ferrokarbonat⁴⁾ brennbar wird und Feuer fängt, sobald er in die Flamme einer kleinen Spirituslampe gehalten wird, während Zucker für sich allein abträufelt, ohne sich zu entzünden. Schade bemerkt zu dieser Erscheinung noch folgendes⁵⁾: „Bei einigen dieser Vorgänge, speziell beim Kontakt von Zucker mit Metallen, wie Eisen und Kupfer, scheint zudem die Beeinflussung eine doppelseitige und gegensätzliche zu sein: wird die Oxydationsgeschwindigkeit des Zuckers bei dem Kontakt mit dem Metall (Kupfer) gesteigert, so zeigt sich das Metall selber in seiner Beständigkeit dem Sauerstoff gegenüber erhöht und im entgegengesetzten Falle (Zucker-Eisen) in dieser Eigenschaft herabgesetzt“⁶⁾.

Ein von Schade⁷⁾ angegebenes Beispiel möge dieses den bisher behandelten zahlreichen Fällen einer wechselseitigen gleichsinnigen Induktion konträre Verhalten etwas näher beleuchten. Kupfer erfährt

¹⁾ Beckurts, loc. cit. S. 272

²⁾ Velardi, Gaz. chim. ital. 34 (1904) II, 66

³⁾ Schade, Münchener med. Wochenschr. (1905) Nr. 23 u. 36

⁴⁾ Dem Ferrokarbonat analog verhalten sich andere Ferro- und Ferrisalze sowie Kupfersulfat, Kupferazetat, Urannitrit, Seignettesalz, Natriumsulfat, Natriumthioesulfat, Natriumkarbonat, Natriumbikarbonat, Chlorammonium, Kahlauge, Kupfer, Zink, Aluminium und andere Körper.

⁵⁾ Schade, Die Bedeutung der Katalyse für die Medizin, Kiel 1907.

⁶⁾ Vgl. das Kapitel: Den katalytischen verwandte Erscheinungen, S. 244, 279, 297, 301 und Katalytische Wechselwirkungen, S. 521, 536, im *Allg. Teil*.

⁷⁾ Schade, Münch. med. Wochenschr. (1905) Nr. 23 (Sep.).

geradeso wie eine Sulfidlösung¹⁾ durch einen Zuckerzusatz eine sehr viel größere Widerstandsfähigkeit gegenüber Sauerstoff²⁾, während umgekehrt die Oxydationsgeschwindigkeit des Zuckers durch die Berührung mit diesem Metall erheblich vermehrt wird. Beim Eisen liegen dagegen die Verhältnisse umgekehrt, zum mindesten ist die Oxydationsfähigkeit des Eisens durch die Berührung mit dem Zucker so stark erhöht, daß eine Erhitzung auf 160° hinreicht, um eine so lebhaft oxydierende zu bewirken, daß das Eisen rotglühend wird³⁾. Auch werden Zuckerfrachten aus diesem Grunde in eisernen Frachtschiffen nicht angenommen⁴⁾. Die Oxydation einer Zuckerlösung erfährt dagegen umgekehrt eine Hemmung durch Eisen, wie auch durch Zink und Iridium⁵⁾. Vielleicht läßt sich Traubes ausgezeichnete Haftdrucktheorie (siehe S. 6 u. 7) hier zur Erklärung heranziehen.

Kohlenstoffbestimmung im Stahl. Im Anschluß an die besprochenen Sauerstoffübertragungen sei hier noch ein originelles Verfahren erwähnt, das sich zwar als solches in der analytischen Praxis nicht eingebürgert hat, nichtsdestoweniger aber Beachtung verdient, weil die im folgenden Abschnitt (Kobalt) besprochene, von Ledebur⁶⁾ zu großer Vollkommenheit ausgebildete Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffs in hochhaltigen Eisenlegierungen auf dem nämlichen Prinzip beruht.

Nach der Methode der direkten Verbrennung im Sauerstoffstrom in der heute nicht mehr üblichen Ausführung, bei welcher das Eisen, in möglichst feiner Verteilung, mit einem Gemisch von Bleichromat und Kaliumchlorat oxydiert wird⁷⁾, erhält man nach Uelsmann⁸⁾, Justum⁹⁾, Westmoreland¹⁰⁾ und Tosh¹¹⁾ regelmäßig zu wenig

¹⁾ Ostwald, Grundlinien der anorganischen Chemie, 1904, S. 112, siehe ferner den *Allg. Teil*, S. 317, 318.

²⁾ Vgl. auch B. Moritz u. C. Schneider, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 41 (1902) 129.

³⁾ Volmer, *Zeitschr. d. Vereins d. deutschen Zuckerind.* 45 (1895) 471, 473.

⁴⁾ Roscoe u. Schorlemmer, *Lehrb. d. Chem.* 3 (1884) 1085.

⁵⁾ Lindet, *Mittteil. in der Soc. Chim. Paris* vom 13. November 1908; *Chem.-Ztg.* 27 (1908) 1208.

⁶⁾ Ledebur, *Leitf. f. Eisenhüttenlab.*, 9. Aufl., Braunschweig 1911, S. 90—95.

⁷⁾ Siehe Regnault, *Ann. d. Chem.* 30 (1839) 352; Bromeis, *Ebenda* 43 (1842) 241; Kudernatsch, *Journ. f. prakt. Chem.* 40 (1847) 499; Mulder, *Jahresber. d. Chem.* 1860, 651, mischt außerdem zur Temperaturerhöhung mit Sand; Hermann, *Journ. Chem. Soc. London* [2] 8 (1870) 375; Dunstan, *Jahresberichte d. Chem.* 1880 II, 1179.

⁸⁾ Uelsmann, *Dinglers polyt. Journ.* 220 (1876) 534.

⁹⁾ Justum, *Chem. News* 41 (1880) 17.

Kohlenstoff; denn selbst bei der feinsten Verteilung wird der Kohlenstoff dadurch vor der Verbrennung geschützt, daß sich die Partikelchen mit einer Eisenoxydkruste überziehen.

Lorenz¹⁾ ist nun auf den ingenieösen Gedanken gekommen, diese Hemmung der Oxydation in eine Oxydationsbegünstigung dadurch umzuwandeln, daß man die katalytischen Fähigkeiten des Eisenoxydüberzuges weckt. Da das Eisen imstande ist, mehrere Oxydationsstufen zu bilden und somit die Grundbedingung für eine Sauerstoffübertragung erfüllt ist, und da ferner das Eisenoxyd, z. B. bei der technischen Reinigung des Leuchtgases, gegenüber den Schwefelverbindungen als oxydationsbeschleunigendes Agens fungiert²⁾, so erschien es durchaus möglich, daß es auch gegenüber dem Kohlenstoff sauerstoffübertragende Wirkungen ausüben würde. Nach den Angaben von Lorenz hat sich diese Erwartung bestätigt. Bei Weißglut wird das Eisenoxyd zum Katalysator, unter dessen Einfluß der Kohlenstoff zu Kohlensäure und Kohlenoxyd verbrennt. Um eine vollständige Verbrennung zu Kohlensäure zu erzielen, ist es notwendig, eine mit Kupferoxyd gefüllte Porzellanröhre einzuschalten, die auf einem gewöhnlichen Verbrennungssofen erhitzt wird. Lorenz erzielte so bei den verschiedensten Stahlsorten, bei Ferrochrom und Mangan genaue Werte für den Kohlenstoffgehalt. de Koninck³⁾ hat kupferoxydhaltigen Borax als Zuschlag empfohlen. Lorenz⁴⁾ hielt jedoch die Anwendung von Bleichromat für vorteilhafter

Die Anwendung von Eisen zur Elementaranalyse. Eisenoxyd kann nur als ein sehr unvollkommener Katalysator der elementaranalytischen Verbrennung betrachtet werden, da derselbe nur bei leicht verbrennlichen Stoffen und der Anwendung von reinem Sauerstoff richtige Werte liefert. Im Einklang damit stehen die Mißerfolge des Grouvenschen Verfahrens, das nur historisches Interesse beanspruchen kann⁵⁾.

¹⁾ Westmoreland, Chem. News 41 (1880) 152

²⁾ Tosh, Chem. News 41 (1880) 16, 67, 94, 168

³⁾ Lorenz, Zeitschr. f. angew. Chem. 6 (1893) 395, 411, 685

⁴⁾ Bodländer, Ueber die technische Bedeutung der Katalyse, Zeitschr. f. angew. Chem. 17 (1904) 59.

⁵⁾ de Koninck, Zeitschr. f. angew. Chem. 6 (1893) 356

⁶⁾ Lorenz, Zeitschr. f. angew. Chem. 6 (1893) 685.

⁷⁾ Grouven, Chem.-Ztg. 6 (1882) 284, hat sein Verfahren zur Stickstoffbestimmung in organischen Körpern sowie zur Darstellung von kohlensaurem Ammon im großen empfohlen. Nach Grouvens patentierter Methode läßt man stark

b) Das Eisen als Katalysator chemischer Zersetzungen

Schon bei den Metallen der Platingruppe und beim Kupfer ist auf die enge Beziehung hingewiesen worden, welche zwischen der zersetzenden Wirkung dieser Metalle und ihren anderen katalytischen Fähigkeiten besteht. Wie dort kann die Ursache der Zersetzung in der Bildung intermediärer Verbindungen oder in einer engen physikalischen Wechselwirkung¹⁾ mit einem Bestandteil des Substrats gesucht werden. In dieser Weise können Abspaltungen von Sauerstoff, Wasserstoff, Halogen, Stickstoff und Kohlenoxyd zustande kommen. Ist die mit dem Metall gebildete Verbindung unbeständig, so findet eine Uebertragung des zuvor abgespaltenen Stoffes statt, wie sie beim Eisen für Sauerstoff, Wasserstoff, Halogen und Stickstoff bekannt ist,

überhitzten Wasserdampf (400—700°) auf die Substanz einwirken, wodurch dieselbe vollständig verascht und der Stickstoff teils in kohlen-saures Ammon, teils in flüchtige, stickstoffhaltige Verbindungen übergeführt werden soll. Beim Passieren einer 40 mm langen glühenden Kontaktschicht aus „Mohr, Wiesenkreide und Töpfer-ton“ [Grouven, Ber. d. chem. Ges. 11 (1878) 2084; D.K.P. Nr. 2709 vom 13. März 1878] gehen die stickstoffhaltigen organischen Verbindungen ebenfalls in kohlen-saures Ammon über, und dieses wird wie das zuerst gebildete kohlen-saure Ammon in eine mit Normal-säure beschickte Vorlage geleitet und nach beendeter Verbrennung der Säureüberschuß zurücktitriert. Eine Beschreibung des ebenfalls patentierten Apparats erübrigt sich, da die Methode nach dem übereinstimmenden, durch eine Erwiderung von Grouvens Assistent Meyer, Chem.-Zeitung 7 (1888) 1587, nicht entkräfteten Urteil von Märcker, Ebenda 7 (1888) 1447, 1588, Kreusler, Landwirtschaft. Versuchsstat. 31 (1884) 246, und Landolt, Ebenda 31 (1884) 268, praktisch absolut unbrauchbar ist. Nach Märcker werden durchschnittlich 94%, nach Landolt sogar häufig nur zwei Drittel des vorhandenen Stickstoffs gefunden. Wenn nun auch die Methode dem analytischen Zweck, zu dem sie von ihrem Entdecker an erster Stelle bestimmt war, unter solchen Umständen nicht zu dienen vermag, so hat doch wenigstens die technische Chemie etwas davon in ihr Gebiet hinübergerettet, indem das Wiesenerz noch unlängst von Schreiber, Chem.-Ztg. 35 (1911) 943, entsprechend dem Grouvenschen Vorschlag, zur Darstellung von $\text{NH}_3 + \text{CO}_2$ aus Stickstoffkohlensstoff- oder Stickstoffkohlwasserstoffverbindungen (Albumin, Berlinerblau usw.) empfohlen worden ist. Das Wiesenerz, welches seine Wirksamkeit dem Eisenoxydhydrat-gehalt verdankt, wirkt am besten bei ca. 350°. Bei Temperaturen über 400° nimmt seine Reaktionsfähigkeit ab.

¹⁾ Ueber die hier vorliegenden Möglichkeiten siehe das Kapitel: Theorien der Katalyse im *Allg. Teil*. Speziell über die atomare Lösung von Gasen in Metallen siehe außer der daselbst angegebenen Literatur auch Sieverts, Ber. d. chem. Ges. 46 (1918) 1288. Vgl. über die Bedeutung der molekularen Dissoziation für die Reaktionsgeschwindigkeit ferner Briner, Compt. rend. 155 (1912) 1149. 157 (1918) 281

während die Abspaltung von Kohlenoxyd, die unter dem Einfluß des Eisens aus Aldehyden ¹⁾ stattfindet, von keiner Kohlenoxydübertragung gefolgt ist, da sich das gebildete Eisenkarbonyl bei hoher Temperatur nicht unter Rückbildung von Kohlenoxyd zu zersetzen vermag, sondern eine Spaltung in Metall, Kohlensäure und Kohle erleidet ²⁾. Die von keiner Ueberträgerwirkung gefolgt Zersetzungen sind für den Analytiker von geringer Bedeutung.

So kommt für ihn die Beschleunigung, welche Eisenoxyd, ebenso wie Mangandioxyd auf die Zersetzung des Kaliumchlorates ausübt, nur indirekt in Betracht, wo bei Verbrennungen im Sauerstoffstrom kein Gasometer und keine Sauerstoffbombe zur Verfügung steht. Mills und Donald ³⁾ haben diese auch von Traube studierte Reaktion bei 195° untersucht und gefunden, daß die Menge des in bestimmter Zeit entwickelten Sauerstoffs anfangs sehr schnell mit der Menge des zugesetzten Eisenoxyds oder Mangandioxyds zunimmt. Bei größerem Zusatz geht die Zersetzungsgeschwindigkeit dagegen zurück.

Noch geringere Bedeutung besitzt für den Analytiker die wasserstoffabspaltende Wirkung des Eisens; denn bei der Unterscheidung von primären, sekundären und tertiären Alkoholen ⁴⁾ vermag dasselbe mit dem Kupfer und Nickel nicht zu konkurrieren, und die Spaltung von Kohlenwasserstoffen, wie Azetylen ⁵⁾, Äthylen ⁶⁾, Hexan, Zyklohexan ⁷⁾ und den Kohlenwasserstoffen des rohen Petroleums ⁸⁾, wird analytisch nicht benutzt.

¹⁾ Ueber die Katalysatoren (am vorteilhaftesten Nickel), welche diese Spaltung bedingen, siehe Padoa u. Ponti, Rend. cont. dell. Accad. dei Lincei [2] 15 (1906) 610, die Furfurol in Furan überführten, sowie Sabatier u. Mailhe, Ann. Chim. Phys. [8] 20 (1910) 845; Sabatier u. Senderens, Ebenda [8] 4 (1905) 474.

²⁾ Berthelot, Ann. Chim. Phys. [6] 26 (1892) 560; Boudouard, Ebenda [7] 24 (1901) 5. Ueber das analoge Verhalten des Nickels siehe Mond, Lange u. Quincke, Chem. News 62 (1890) 95; Sabatier u. Senderens, Bull. Soc. Chim. Paris [8] 29 (1903) 294, Ann. Chim. Phys. [8] 4 (1905) 485; des MnO siehe Sabatier u. Mailhe, Ebenda [8] 20 (1910) 815.

³⁾ Mills u. Donald, Chem. Soc. 41/42 (1882) 18

⁴⁾ Ipatief, Ber. d. chem. Ges. 35 (1902) 1047

⁵⁾ Berthelot, Compt. rend. 62 (1866) 906; Moissan u. Mouien, Ebenda 122 (1896) 1241.

⁶⁾ Sabatier u. Senderens, Compt. rend. 124 (1897) 616

⁷⁾ Ipatief u. Dowgelewitch, Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. 43 (1911) 1431.

⁸⁾ Sabatier, Franz. Pat. Nr. 400141 (Mai 1909).

c) Das Eisen als Ueberträger von Stickstoff, Halogen und Wasserstoff.

Schon bei den Kupferkatalysen wurde der Gedanke ausgesprochen, daß die stickstoffabspaltende Fähigkeit des Metalls, entsprechend den vorigen Ausführungen, mit der intermediären Bildung eines Nitrids zusammenhängen könnte, und die Bildung dieser Verbindung würde weiterhin stickstoffübertragende Eigenschaften des Metalls vermuten lassen.

Für das Eisen ist nun eine solche Stickstoffübertragung tatsächlich festgestellt. Sie ist analytisch bemerkenswert, da sie zu Täuschungen Anlaß gibt bei der Prüfung von schwefelhaltigen organischen Substanzen auf einen Stickstoffgehalt nach den Methoden von Jacobsen¹⁾ und Graebe²⁾. Hierbei wird die zu untersuchende Substanz vor dem Glühen mit metallischem Kalium und dem 4—5fachen Volumen Eisenpulver vermischt, um das gebildete Rhodankalium in Schwefeleisen und Zyankalium zu zerlegen. Täuber³⁾ hat nun gezeigt, daß auch bei stickstofffreien Materien fast immer Zyankalium gefunden wird, da das Eisen bei der erhöhten Temperatur den Luftstickstoff überträgt. Nach Täuber ist zum Zustandekommen einer deutlichen Stickstoffreaktion Eisen nicht notwendig; aber der Zusatz von Eisenchlorid bedingt eine Verstärkung⁴⁾.

Der Stickstoffübertragung ähnliche Verhältnisse liegen auch vor bei der halogenübertragenden Wirkung der Eisensalze⁵⁾. Doch kommt diese letztere analytisch kaum in Betracht, und das nämliche gilt für die Hydrierung des Aethylens und Azetylens, der Aldehyde, Ketone und Nitrokörper in Gegenwart von metallischem Eisen⁶⁾. Dagegen ist die im folgenden besprochene Beteiligung des Eisens an Reduktionsprozessen in flüssigen Systemen von mehr oder weniger großer analytischer Bedeutung.

¹⁾ Jacobsen, Ber. d. chem. Ges. 12 (1879) 2818.

²⁾ Graebe, Zeitschr. f. anal. Chem. 24 (1885) 108, verwendet mehr Kalium als Jacobsen. Im übrigen stimmen beide Verfahren miteinander überein.

³⁾ Täuber, Ber. d. chem. Ges. 32 (1899) 3150.

⁴⁾ Siehe ferner Remsen, Zeitschr. f. anal. Chem. 21 (1882) 273.

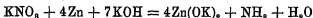
⁵⁾ Lothar Meyer, Journ. f. prakt. Chem. 34 (1886) 504.

⁶⁾ v. Wilde, Ber. d. chem. Ges. 7 (1874) 858, Sabatier u. Senderens, Compt. rend. 128 (1899) 1173, 130 (1900) 1628; Ann. Chim. Phys. [8] 4 (1905) 345, 353, 368, 416, 425, 428.

d) Das Eisen als Aktivator.

Geradeso wie Platin und Kupfer die Fähigkeit besitzen, anderen Metallen eine erhöhte Reaktionsfähigkeit mitzuteilen, so vermag dies auch das Eisen.

Vernon Harcourt¹⁾ hat sich diese Eigentümlichkeit bei der Bestimmung des Salpeters zunutze gemacht. Während beim Erhitzen von Salpeter mit überschüssiger Kalilauge, Zink und Wasser der Salpeter nur zu drei Vierteln zu Ammoniak reduziert wird, gemäß der Gleichung:



findet bei Verwendung eines Gemisches von Zink und Eisen unter gleichen Bedingungen eine vollständige Reduktion statt²⁾. Die zur Analyse vorliegende Flüssigkeit wird, stark eingeeengt, in ein Reagenzrohr gebracht, das 2—3 g einer Mischung von granuliertem Zink und blanker Eisenfeile enthält, und mit 5 oder 6 ccm konzentrierter Kalilauge zum Kochen erhitzt. Mit rotem Lackmuspapier, welches man an die Mündung des Röhrchens bringt, lassen sich so noch 0,005 g Salpeter nachweisen. Noch empfindlicher ist der Nachweis mit Kaliumquecksilberjodidlösung. Man erhitzt das Reaktionsgemisch 5—10 Minuten lang gelinde, leitet das entstehende Gas in etwas verdünnte Salzsäure, übersättigt diese hierauf mit Kalilauge und fügt einen Tropfen Quecksilberjodidjodkaliumlösung hinzu. Noch mit 0,0005 und sogar mit 0,0001 g Salpeter wurde eine deutliche Rotfärbung erhalten³⁾

¹⁾ Vernon Harcourt, Zeitschr. f. anal. Chem. 2 (1863) 14, Journ. Chem. Soc. London 15 (1862) 385, 16 (1863) 289

²⁾ Daß schon bei gewöhnlicher Temperatur Wasserstoff entwickelt wird, wenn man eine mäßig konzentrierte Lösung von Kalilauge auf eine Mischung von Zink und Eisen gießt, hatte Griffin, Griffins Chemical Recreations, S. 281, zuerst beobachtet.

³⁾ Für die quantitative Bestimmung der Nitrate hat Vernon Harcourt einen Apparat konstruiert, dessen Beschreibung und Abbildung sich auf S. 10 der erwähnten Arbeit findet. Die Ausführung der Analyse geschieht in der Weise, daß man das Trichterrohr des Apparates vertikal stellt, aus einer Bürette einen Ueberschuß an titrierter Säure in die Vorlage fließen läßt und etwas Lackmuskunktur hinzuffügt. Hierauf wird das Trichterrohr wieder horizontal gestellt, seine Kugeln mit etwas titrierter Säure versehen und die Menge der verbrauchten Säure an der Bürette abgelesen. Nun werden 50 g feingranuliertes Zink und 25 g gereinigte Eisenfeilspäne mit 0,5 g des zu untersuchenden Salpeters, 20 ccm Wasser und zuletzt 20 ccm salpeterfreier Kalilauge (spez. Gew. 1,8)

Das verwendete Zink und Eisen ist nach Beendigung eines Versuches und dem Abspülen mit Wasser, verdünnter Säure und wiederum mit Wasser für eine neue Bestimmung vorbereitet.

Die Werte, welche Vernon Harcourt gefunden hat, stimmen mit den berechneten gut überein.

Die von de Koninck¹⁾ empfohlene Bestimmung der Salpetersäure durch Ueberführung in Ammoniak schließt sich eng an die soeben besprochene Methode von Vernon Harcourt an. Statt Kalilauge verwendet de Koninck jedoch Natronlauge²⁾ und bedient sich eines besonderen Apparates³⁾ (Fig. 13). Auch Beckurts⁴⁾ hat Natronlauge⁵⁾ empfohlen. Pfeiffer und Thurmann⁶⁾ verfahren in ähn-

in dem dazu bestimmten Gefäß zusammengebracht, worauf man sofort die Verbindung mit dem übrigen Apparat herstellt. Sobald die Destillation beginnt, stellt man den Brenner so unter das Sandbad, daß das Wasser in dem zwischen Reaktionsgefäß und Kühler eingeschalteten Kõlbchen eben siedet. Die Destillation, welche 1—2 Stunden erfordert, kann unterbrochen werden, wenn der mit der Konzentrationszunahme der Kalilauge in größerer Menge entwickelte Wasserstoff die Kugelhöhle 5—10 Minuten lang gleichmäßig passiert hat. Nachdem beim Erkalten die Flüssigkeit aus der Kugelhöhle in die Vorlage zurückgestiegen ist, entfernt man den Kautschukstopfen und spült das Ammoniak durch einen Stahl-Wasser von den Wandungen ab. Auch die Kugelhöhle wird mit Wasser ausgespült und weggenommen. Danach setzt man titrierte Kalilauge bis zum Farbumschlag zu. An Stelle der titrierten Schwefelsäure kann man Salzsäure vorlegen und das Ammoniak durch Platin ausfällen.

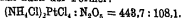
¹⁾ de Koninck, Lehrb. d. qual. u. quant. Analyse, Berlin 1904, S. 478, 479

²⁾ de Koninck (S. 479, Fußnote 2 seines Lehrbuchs) zieht die Natronlauge der Kalilauge vor, da Natriumsalze durch Platinchlorid nicht gefällt werden, so daß übergerissene Lauge das Resultat nicht fehlerhaft machen kann.

³⁾ Siehe die Abbildung des von de Koninck empfohlenen Apparates.

⁴⁾ Beckurts, Anal. Chem. f. Apotheker, 2. Aufl., Stuttgart 1908, S. 155

⁵⁾ Nach der von Beckurts angegebenen Vorschrift wird etwa 1 g der Substanz in einem Kolben mit 20 g eines Gemisches von gleichen Teilen Zink und Eisenpulver und 10 g Natronlauge zusammengebracht. Die Vorlagen beschickt man mit überschüssiger Salzsäure. Nachdem man sich davon überzeugt hat, daß der Apparat gut schließt, wird der Kolben vorsichtig erhitzt und das Reaktionsgemisch ungefähr 2 Stunden in gelindem Sieden erhalten. Nach vollendeter Reduktion der Salpetersäure zu Ammoniak wird die Spitze eines in den Kolben tauchenden Glasrohrs abgebrochen und der im Kolben allenfalls noch zurückgebliebene Ammoniakrest mittels eines hindurchgesaugten Luftstroms in die Vorlage getrieben. Nun spült man die Vorlagen gründlich aus, dampft die Lösung auf dem Wasserbad ab und behandelt den zurückbleibenden Salmiak in der gewöhnlichen Weise. Die Menge der Salpetersäure berechnet sich aus dem gefundenen Platinsalmiak nach der Formel:

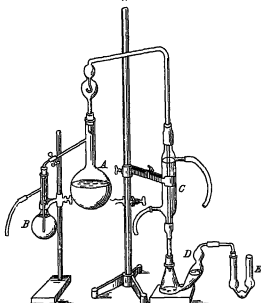


⁶⁾ Pfeiffer u. Thurmann, Landwirtsch. Versuchsstat. 46 (1895) 1, siehe

licher Weise bei der Untersuchung organischer Stoffe. Sie führen erst durch Behandeln mit Ammoniak unter Druck den organisch gebundenen Stickstoff in Ammoniak über, destillieren dieses ab und reduzieren die Nitrate mit Zink-Eisen¹⁾.

Auch in saurer Lösung ist das Zink-Eisengemisch zur Reduktion der Nitrate verwendet worden. Schmitt²⁾ läßt zu dem Zweck 25 ccm

Fig. 18.



Apparat zur Bestimmung der Nitrate mittels des Zink-Eisengemisches nach de Koninek

der Lösung, die 0,5 g Nitrat enthält, aus einer fein ausgezogenen Pipette langsam, unter beständigem Umschütteln des Reaktionsgemisches, in einen $\frac{3}{4}$ -Liter-Kolben einfließen, in dem sich 8–10 g eines Gemisches von gleichen Teilen Zinkstaub und zerstoßenem Eisen, sowie 10 ccm Eisessig befinden. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich dabei auf 60–70°. Die Reduktion ist nach 8–10 Minuten beendet. Es hat sich nach dieser Zeit ein ziemlich dichter Schaum gebildet.

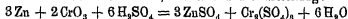
ferner Wolff, Chem. Zentralbl. [2] 7 (1862) 379; Siewert, Ann. Chem. 125 (1863) 293, Hager, Zeitsch. f. anal. Chem. 8 (1869) 372; Böttcher, Landwirtschaftl. Versuchsstat. 41 (1892) 165; Kuhn, Ebenda 41 (1892) 370.

¹⁾ Davies, Journ. Soc. Chem. Ind. 18, 102, reduziert die Nitratlösung mit Hilfe eines verzinkten Eisenrohrs

²⁾ Schmitt, Chem.-Ztg. 17 (1893) 173

Nun fügt man 200–300 ccm Wasser und 30 ccm Natronlauge (spez. Gew. 1,25) hinzu und destilliert¹⁾.

Eine hierhergehörige Erscheinung liegt des weiteren vor in dem Einfluß, welchen Ferrisalze auf die Reduktion der Chromate durch Zink ausüben²⁾. Demgemäß ist empfohlen worden, bei der Bestimmung des Zinks durch Alkalichromate, auf Grund der Gleichung:



Eisenalaun³⁾ als Katalysator zuzusetzen Auch die Reduktion des Kaliumpermanganats durch Zink, welche sich für sich allein in beobachtbarer Zeit nicht vollzieht, selbst nicht in Gegenwart von Schwefelsäure, findet statt, wenn Ferrisalze und Salpetersäure zugegen sind⁴⁾.

Den besprochenen Reaktionen ließe sich vielleicht auch die Reduktion des Nitrobenzols zu Anilin mit Hilfe von Eisenchlortr⁵⁾ anreihen.

e) Das Eisen als Induktor von Lösungsreaktionen.

Die Bestimmung des Titans. Diese Wirkung des Eisens ist äußerlich in eine Reihe zu stellen mit den im vorigen besprochenen Aktivierungen, bei welchen ebenfalls Lösungsvorgänge der Beschleunigung durch Eisen unterliegen. Die Art der Lösungsbeeinflussung, die dort mit einer Reduktionsbeschleunigung einherging, ist jedoch in diesem Fall ganz anderer Art, weshalb sie eine besondere Behandlung erfahren hat.

Der soeben erwähnte Einfluß des Eisens ist von Bedeutung bei der Bestimmung des Titans im Roheisen oder im Gußeisen oder Werkzeugstahl, welch letzteren es zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften zugefügt wird⁶⁾. Die bei der Auflösung des titanhaltigen Eisens in Salpetersäure gebildete Titansäure läßt sich nur in Gegenwart von viel Eisenchlorid in Salzsäure lösen. Auf dem Unlöslichwerden der Titansäure mit der Eliminierung des Eisenchlorids basiert

¹⁾ Zur Bestimmung des Gesamtstickstoffs in Düngemitteln erwähnt man gerade 1 g derselben mit 20 ccm Wasser, 2–3 g des Metallgemisches und 5 ccm Eisessig, läßt nach vollendeter Reduktion erkalten, gibt 25 ccm Schwefelsäure hinzu und erhitzt, bis die organische Substanz ganz zerstört ist.

²⁾ de Koninck, *Lehrb. d. qual. u. quant. chem. Analyse*, Bd. 1, 1904, S. 522.

³⁾ de Koninck, *Bull. assoc. Belge* 11 (1897/98) 874, gibt an, daß man statt Eisenalaun auch Ammoniumferrisulfat nehmen könnte, das aber nicht mit Kaliumdichromat, sondern nur mit Chromat eine Fällung gäbe.

⁴⁾ de Koninck, *loc. cit.* vorletzte Fußnote, Bd. 1, 1904, S. 517.

⁵⁾ Bodländer, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 9 (1908) 738.

⁶⁾ Siehe Ledebur, *Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien*, 9. Aufl., Braunschweig 1911, S. 145.

dann die Methode der Trennung von den übrigen Metallen, die einer derartigen Löslichkeitsbeeinflussung nicht zugänglich sind. Die Ausführung gestaltet sich folgendermaßen:

10—25 g der Eisenprobe werden in Salpetersäure vom spez. Gew. 1,18 gelöst, Kieselsäure und Graphit abgeschieden¹⁾, die Lösung auf 50 ccm eingengt und in Portionen von ca. 10 ccm mit 40 ccm Salzsäure vom spez. Gew. 1,124 versetzt und im Scheidetrichter oder besser in dem von Rothe angegebenen Apparat²⁾ oder in der zu demselben Zweck von König empfohlenen Vorrichtung³⁾ mit Aether vom spez. Gew. 0,720 2mal ausgeschüttelt. In der vom eisenchloridhaltigen Aether getrennten Lösung fällt ein Teil der Titansäure aus. Um die letztere vollständig von den löslichen Metallen zu trennen, wird die ganze Flüssigkeit zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salzsäure befeuchtet, die löslichen Bestandteile mit Wasser aufgenommen, die zurückbleibende Titansäure abfiltriert, ausgewaschen, gegluht und gewogen. Der Gehalt der Eisenprobe an metallischem Titan entspricht 60,12 % der gefundenen Titansäure. Um sich zu vergewissern, daß einerseits kein Titan der Lösung in Gegenwart von Eisenchlorid entgangen, andererseits kein Titan nach Entfernung des Eisenchlorids löslich geblieben ist, kann man den nach der Verbrennung des Graphits erhaltenen Rückstand mit Flußsäure behandeln, glühen, auf Titansäure prüfen und ebenso auch das von der in unlöslicher Form abgeschiedenen Titansäure ablaufende Filtrat.

f) Das Eisen als Induktor von Fällungsreaktionen.

Ein nicht unerhebliches Kontingent von Störungen analytischer Operationen wird durch die Eigentümlichkeit des Eisens, bei seiner eigenen Fällung andere Metalle mitzureißen, bedingt. So gelingt eine Scheidung des Mangans vom Eisen durch Zusatz von Ammoniak zu einer viel Chlorammonium enthaltenden Ferrimanganlösung nur unvollständig, sobald der Mangangehalt beträchtlich ist⁴⁾. Durch Wiederholen der Fällung des Eisens läßt sich, wie bei so vielen Induktionserscheinungen⁵⁾, die Störung vermeiden. Analoge Verhältnisse liegen

¹⁾ Siehe Ledebur, Ebenda S. 106 u. 107.

²⁾ Siehe Ledebur, Ebenda S. 58 (Abbildung des Apparates)

³⁾ Beziehb. von der Firma Stöhlen u. Co., Düsseldorf.

⁴⁾ de Koninck, Lehrb. d. qual. u. quant. chem. Analyse, Berlin 1904, Bd. 1, S. 584.

⁵⁾ Vgl. den *Allg. Teil*, S. 298, das Kapitel: „Den katalytischen verwandte Erscheinungen“

vor bei der Trennung von Zink und Eisen durch Zusatz von Ammoniak oder Ammoniumkarbonat zu einer viel Chlorammonium enthaltenden Ferrisalz-Zinklösung¹⁾. Bis zu 2% der gesamten Zinkmenge können durch den Eisenhydroxydniederschlag mitgerissen werden²⁾. Da infolge dieses Verhaltens ganz geringe Zinkmengen durch viel Eisen völlig verdeckt werden können, so kann die angegebene Trennungsmethode bei der Analyse von Eisenerzen unter ungünstigen Umständen zu unbrauchbaren Resultaten führen.

In gleicher Weise wirkt der Eisenhydroxyd- wie auch der Aluminiumhydroxyd- und Zinkhydroxydniederschlag mitfallend auf Kieselsäure³⁾.

Auch bei Zusatz von anderen Fällungsmitteln macht sich der induzierende Einfluß des Eisens auf Metalle, die für sich allein keine Fällung erleiden würden, geltend.

Das Chrom⁴⁾, welches durch Kochen mit Natriumazetat nicht gefällt werden kann, wenn es in Form seiner Oxydsalze für sich allein zugegen ist, wird als basisch essigsaures Salz resp. Hydroxyd abgeschieden, wenn Eisenoxysalze gleichzeitig in der Lösung vorhanden sind.

Auch Kupfer wird durch die Niederschläge des Eisens und der zur Eisengruppe gehörigen Metalle mitgerissen und zwar um so mehr, je geringer der Gehalt der Lösung an freier Essigsäure ist. Zink verhält sich ebenso⁵⁾.

¹⁾ de Koninck, loc. cit. Fußnote 4, vorige Seite, Bd 1, S. 597.

²⁾ Piost u. Haßreidter, Zeitschr. f. angew. Chem. 5 (1892) 186.

³⁾ Die Mitfällung der Kieselsäure mit dem Ferri- und Aluminiumhydrat kommt in Betracht bei der Scheidung der Kieselsäure von den Metallen, die nicht zur Alkaligruppe gehören, durch Säuren, da in der Regel bei diesem Trennungsvorgang etwas Kieselsäure in Lösung bleibt und hierauf aus dem die Metalle enthaltenden Filtrat mit abgeschieden wird, sobald man den ersten basischen Niederschlag (Ferri- und Aluminiumhydrat) erzeugt (de Koninck, loc. cit. vorletzte Fußnote, Bd. 2, S. 605).

Während bei dieser Trennungsmethode die Mitfällung der Kieselsäure durch das Metallhydroxyd eine unerwünschte Begleiterscheinung ist, leistet bei der Scheidung von Silikat und Phosphat mittels der Alkalikarbonatschmelzmethode von Berzelius die nämliche Induktionswirkung gute Dienste, indem sich die letzten Kieselsäurespuren durch eine ammoniakalische Zinklösung eliminieren lassen. Die Kieselsäure, die von dem ausfallenden Zinkhydroxyd mitgerissen worden ist, wird dann mit der Hauptmenge in den vereinigten Niederschlägen bestimmt (de Koninck, loc. cit. Bd. 2, S. 600).

⁴⁾ Buchka, Lehrb. d. qual. chem. Analyse, 2. Aufl., Leipzig u. Wien (Deuticke) 1902, S. 47.

⁵⁾ Nach Meineke, Zeitschr. f. angew. Chem. 1 (1888) 218, der sich mit diesem Gegenstand befaßt hat, können jedoch kleine Mengen Zink vollständig durch freie Essigsäure in Lösung gehalten werden.

Endlich ist bei der Ausfällung von Eisen und Mangan als Ferri- und Manganophosphat aus einer zinkhaltigen Lösung dem Niederschlag hartnäckig anhaftendes Zink beigemengt¹⁾

An dieser Stelle sei auch des eigenartigen, mit der zunehmenden Bedeutung von Kobaltstählen mehr und mehr praktisches Interesse gewinnenden Befundes von Brunck²⁾ gedacht, wonach die Trennung des Nickels von großen Quantitäten Eisen oder Kobalt für sich allein leicht durch Fällung in ammoniakalischer Lösung gelingt, nicht aber bei gleichzeitigem Vorhandensein von Eisen und Kobalt, in welchem letzterem Fall nach erfolgter Reduktion des Ferrisalzes zu Ferrosalz mittels schwefliger Säure Fällung in essigsaurer Lösung zum Ziele führt. Es handelt sich also hier offenbar um eine potenzierte Induktionserscheinung des Eisens und Kobalts.

Die analytische Anwendung der Kobaltkatalyse.

Die katalytische Wirkung des Kobalts ist im Prinzip derjenigen der verwandten Metalle Nickel und Eisen analog. Doch ist seine praktische Anwendbarkeit als Reduktionskatalysator eine sehr beschränkte. Seine geringere und folglich zur Erzielung eines Effekts höhere Temperaturen erfordernde Aktivität läßt es mit dem Nickel nicht im entferntesten zu diesem Zweck als konkurrenzfähig erscheinen, und selbst dem Eisen gegenüber befindet sich das Kobalt als Reduktionskatalysator im Nachteil. Denn die höhere Temperatur bringt Nebenreaktionen des Ausgangsmaterials und der Umsetzungsprodukte mit sich, welche die Ausbeute herabsetzen und im Gebiet der chemischen Analyse eine Anwendung der Wasserstoffübertragung des Kobalts zu irgendwelchen quantitativen Zwecken von vornherein ausschließen. Nichtsdestoweniger vermag das Kobalt der analytischen Chemie ausgezeichnete Dienste zu leisten, wenn auch nicht als Hydrogenisationskatalysator, so doch als Oxydationskatalysator, eine Wirkung, die es bei den im folgenden besprochenen Anwendungen seiner Fähigkeit, den Sauerstoff zu ozonisieren, verdankt.

Das Kobalt als Sauerstoffüberträger.

Bestimmung des Schwefels in Kohle. Bei der soeben erwähnten Fähigkeit des Kobaltoxyds, darüber geleiteten Sauerstoff stark zu ozoni-

¹⁾ de Koninek, loc. cit. S 498, Fußnote 4, Bd. 1, S. 598.

²⁾ Brunck, Chem.-Ztg. 37 (1913) 1874.

sieren, vermag es sich als echter Katalysator nicht nachweisbar zu verändern. Brunck¹⁾ hat auf diese Eigentümlichkeit des Kobaltoxyda, durch welche dasselbe in den Stand gesetzt wird, kraftige Oxydationswirkungen auszuüben, ein sehr bemerkenswertes Verfahren gegründet, um den Schwefelgehalt von Kohlen zu ermitteln. Es ist dabei nur nötig, das mit der feingepulverten Kohle und Soda innig gemischte Kobaltoxyd an einer Stelle zu erhitzen, um die Verbrennung einzuleiten. Einmal in Gang gesetzt, verläuft sie im Sauerstoffstrom glatt und schnell ohne weitere Wärmezufuhr. Zum Schluß findet sich aller in der Kohle enthaltene Schwefel in Form von Natriumsulfat vor und kann im wäßrigen Auszug des Rückstandes durch das gewöhnliche Schwefelsäurebestimmungsverfahren ermittelt werden²⁾.

Die für die Verbrennung von Brunck empfohlene Arbeitsweise ist die folgende: Man mischt sorgfältig ungefähr 1 g der feingepulverten Kohle mit 2 g eines Gemenges von 2 Teilen Kobaltoxyd und 1 Teil entwässerter Soda in einer gläsernen oder in einer glasierten Porzellanreischale und bringt das Gemisch in ein großes Porzellan- oder Platinschiffchen, das in ein etwa 80 cm langes Stück einer Verbrennungsröhre eingeschoben wird. Das eine Ende derselben wird mit einem durchbohrten Stopfen versehen, durch welchen die Sauerstoffzuleitung vermittels eines Glasröhrchens erfolgt. Das andere Ende kann entweder offen bleiben oder, falls man die Verbrennungsgase auf einen etwaigen Schwefelgehalt hin untersuchen will, an zwei Volhard-Fresenius'sche Absorptionsapparate mit eingeschliffenem Glasstöpsel angeschlossen werden.

Nachdem das Rohr, wie angegeben, beschickt worden ist, leitet man einen mäßigen Sauerstoffstrom hindurch und erhitzt, von der der Sauerstoffzuleitung entgegengesetzten Seite aus, das Ende des Schiffchens durch eine ganz kleine Flamme, bis an dieser Stelle ein Glimmen eintritt. Nun wird die Flamme entfernt und der Gang der Verbrennung nur noch durch Vermehrung oder Verminderung der Sauerstoffzufuhr reguliert, wobei darauf zu achten ist, daß der Kohlenstoff ruhig abglimmt. Glüht der Inhalt des Schiffchens am Boden

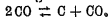
¹⁾ Brunck, Zetschr. f. angew. Chem. 18 (1905) 448, 1560; siehe auch Derselbe, Ber. d. chem. Ges. 26 (1893) 1790; Zetschr. f. anorg. Chem. 10 (1895) 222.

²⁾ Die erste Absorptionsflasche enthält eine salzsaure Bromlösung, die zweite eine hypobromithaltige, verdünnte Sodalösung. Nach Schluß der Verbrennung mischt man den Inhalt beider Gefäße, verjagt das Brom und prüft die schwach saure Flüssigkeit auf Schwefelsäure.

desselben nur ganz schwach, so beschleunigt man die Verbrennung mit Hilfe eines Schlitzbrenners mit möglichst kleiner Flamme. Sobald das Glimmen sistiert, ist die, ungefähr eine Viertelstunde in Anspruch nehmende, Verbrennung beendet und nach dem Erkalten laugt man den Inhalt des Rohres aus.

Die Anwendung des Kobalts in der Elementaranalyse. Die guten Erfahrungen, welche mit dem Kobaltoxyd als Sauerstoffüberträger in dem eben genannten speziellen Fall gemacht worden sind, haben schon Brunck (loc. cit.) veranlaßt, die Grenzen des analytischen Anwendungsbereichs dieses Sauerstoffüberträgers weiter zu ziehen. Von diesem Forscher, wie auch von Winkler, ist dasselbe als Kontaktkörper bei der Elementaranalyse an Stelle des Kupferoxyds empfohlen worden, und Kurtenacker¹⁾, welcher eine Reihe von Metalloxyden, wie das schon erwähnte Eisenoxyd Fe_2O_3 , Manganoxyd Mn_2O_3 , Kobaltoxyd Co_2O_3 , Nickeloxydul NiO , Molybdänoxyd MoO_3 und Wolframoxyd WO_3 , auf ihre Verwendbarkeit als Sauerstoffüberträger bei der Elementaranalyse geprüft hat, ist zum nämlichen Resultat gelangt. Das Kobaltoxyd Co_2O_3 erwies sich als ein ausgezeichnete, schon bei relativ sehr niedriger Temperatur zur glatten Verbrennung organischer Substanz geeigneter Katalysator, der ebensoviel oder mehr zu leisten vermag als Kupferoxyd. Die übrigen Metalloxyde waren dagegen für die elementaranalytische Praxis ungeeignet; das Manganoxyd, weil es Nitrat zurückhält, das sich beim Verbrennen zersetzt, wodurch die Resultate verändert werden; das Nickeloxydul, weil es bei den Vorgängen der Reduktion und Rückoxydation seine Porosität einbüßt; die Molybdän- und Wolframoxyde endlich, weil sie einer zum Teil irreversiblen Reduktion verfallen und unzersetzte Substanz überdestillieren lassen.

Für die Verwendung des Kobaltoxyds zur Elementaranalyse ist es von Bedeutung, daß dieser Katalysator wie auch das Nickeloxyd und in geringerem Grade das Eisenoxyd nach Boudouard²⁾ befähigt ist, die reversible Spaltung des Kohlenoxyds in Kohlenstoff und Kohlensäure nach der Gleichung:



zu beschleunigen, und damit also auf einen Vorgang einzuwirken, der zweifellos bei den intermediären Prozessen im Verbrennungsrohr eine große Rolle spielt.

¹⁾ Kurtenacker, Zeitsch. f. anal. Chem. 50 (1911) 548.

²⁾ Boudouard, Compt. rend 128 (1899) 98, 307, 822, 824

In engem Zusammenhang mit der Anwendung, die das Kobalt in der Elementaranalyse gefunden hat, steht der Vorschlag von Paeßler und Arnoldi¹⁾, bei der Lederanalyse die Verbrennung dadurch zu befördern, daß das zur Untersuchung gelangende Leder zuvor mit Kobaltoxyd durchtränkt wird, sowie die Begünstigung der Veraschung organischer Substanz durch diesen Zusatz, wofür das nämliche gilt, das über die analoge Wirkung anderer Metalle und ihrer Verbindungen in einem vorhergehenden Abschnitt dieses Kapitels gesagt worden ist²⁾.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen und Eisenlegierungen. Namentlich die hochprozentigen Eisenmangan-, Eisenchrom- und Eisensiliziumlegierungen, auch Spiegeleisen, können selbst bei den höchsten Temperaturen des elektrisch geheizten VerbrennungsOfens im Sauerstoffstrom für sich allein nur unvollständig verbrannt werden, ein Nachteil, der um so fühlbarer ist, als auch das Verfahren von Sarnström gegenüber diesen Legierungen versagt. Eine vollständige Verbrennung gelingt dagegen ohne Schwierigkeit, wenn die abgewogene Probe von $\frac{1}{2}$ g oder bei Eisensiliziumlegierungen von 1 g mit der doppelten Menge des vor der Verwendung $\frac{1}{2}$ Stunde im elektrischen Ofen bei 1000° geglühten reinsten käuflichen Kobaltoxyds in einer glatten Reibschale vermischt worden ist. Wie schon beim Eisen erwähnt wurde, sind auch andere Katalysatoren: Wismutesquioxid, Eisenoxyd, Kupferoxyd, Zinkoxyd, Mennige, Bleioxyd und Bleichromat³⁾ in Vorschlag gebracht worden; doch hat Ledebur⁴⁾ mit dem Kobaltoxyd die besten Erfahrungen gemacht. Die Verbrennung währt 1½ bis 2 Stunden und wird in einem Quarzrohr von 2 mm Wandstärke oder einem außen glasierten Porzellanrohr von 3 mm Wandstärke und einer Länge von 50—60 cm im elektrisch geheizten Ofen bei 1000 bis 1100°⁵⁾ im lebhaften Sauerstoffstrom ausgeführt. Nach beendigter

¹⁾ Paeßler u. Arnoldi, Collegium (1908) 358.

²⁾ Siehe bei Platin S. 356 u. 357.

³⁾ Siehe Stahl u. Eisen 27 (1907) 631, 28 (1908) 131, 29 (1909) 1156.

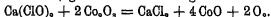
⁴⁾ Ledebur, Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien, 9. Aufl., Braunschweig 1911, S. 90.

⁵⁾ Zur Kontrollierung der Verbrennungstemperatur dient eine aus einem Thermoelement aus Platin- und Platinrhodiumdraht (Le Chatelier) und einem Zeigergalvanometer von Siemens und Halske bestehende Vorrichtung. Die Drähte werden in einem Pyrometerschutzrohr aus Quarzglas so eingeführt, daß die Lötstelle dicht an das Schiffehen aus feuerfestem Ton oder Porzellan zu legen kommt, in dem die zu analysierende Probe mit Hilfe 30—40 cm langer und 3 mm

Verbrennung wird das Schiffchen herausgezogen und das Rohr, durch welches auch während des Nichtgebrauchs ein schwacher Sauerstoffstrom ¹⁾ passiert, ist für die folgende Verbrennung vorbereitet. An das Verbrennungsrohr wird zunächst eine mit konzentrierter Schwefelsäure beschickte Winklersche Schlange, dann ein mit Phosphor-pentoxyd gefülltes Rohr, hierauf der Kaliapparat und zuletzt eine zur Absperrung der Luftfeuchtigkeit dienende, konzentrierte Schwefelsäure enthaltende Waschflasche angeschlossen. Nach Ledebur ²⁾ liefert das Verfahren sehr zuverlässige Resultate.

Das Kobalt als Katalysator chemischer Zersetzungen.

Das Kobaltoxyd teilt mit dem Kupferoxyd und auch anderen Metalloxyden sowie deren Salzen — von denen Bell ³⁾ in seiner wertvollen Untersuchung über die Geschwindigkeit der Sauerstoffentwicklung aus Chlorkalklösungen bei Gegenwart kleiner Mengen von Kobaltnitrat und über den Einfluß verschiedener Verbindungen auf diese, Kupfersulfat, Nickelsulfat, Ferrosulfat, Ferrichlorid, Sublimat, Silbernitrat und Kaliumbichromat als selbständige Beschleuniger oder als Aktivatoren der Kobaltnitratkatalyse gefunden hat ⁴⁾ — die Eigentümlichkeit, beim Erwärmen mit Hypochloritlösungen deren Sauerstoff in Freiheit zu setzen. Das Kobaltoxyd kann hierbei eine Reduktion zu Kobaltoxydul erleiden, gemäß der Gleichung:



Das Kobaltoxydul würde dann mit dem Hypochlorit, unter Regeneration des Oxyds, in Reaktion treten, worauf der Vorgang von neuem beginnt ⁵⁾. Die Reaktion kann aber auch über das Kobalttrioxyd als Zwischenprodukt gehen, entsprechend den beiden Gleichungen ⁶⁾:

dicke, hakenförmig umgebogener Quarzstabe in die Mitte des zuvor auf 900° erhitzten Rohres eingeschoben wird.

¹⁾ Der Sauerstoffstrom wird nur so lange ganz abgestellt, bis das Schiffchen eingeschoben und die Verbindung mit den Absorptionsapparaten hergestellt ist.

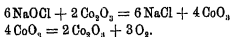
²⁾ Ledebur, loc. cit. S. 95.

³⁾ Bell, Zeitschr. f. anorg. Chem. 82 (1913) 145.

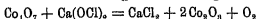
⁴⁾ Verzögernd wirken demgegenüber LiCl, SnCl₂, KNO₃, KCN, Na₂S und Na₂CO₃. Zum Teil dürfte die Verzögerung mit der alkalischen Reaktion einer Anzahl der erwähnten Salze zusammenhängen, da Bell eine Verzögerung durch Hydroxylionen im Gegensatz zu der beschleunigenden Wirkung der Wasserstoffionen festgestellt hat.

⁵⁾ de Koninck, loc. cit. Bd 2, S. 339.

⁶⁾ Klemens Winkler, Lehrb. d. techn. Gasanalyse, 8. Aufl. 1901, S. 93; de Koninck, loc. cit. vorige Fußnote, Bd. 2, S. 654, 660.



Endlich ist auch der Einfluß des Kobalts (als Kobaltonitrat) mit der intermediären Bildung des Kobaltperoxyds Co_4O_7 und der sofortigen Reaktion dieser Verbindung mit Chlorkalk gemäß der Gleichung:



in Beziehung gebracht worden.

Gleichviel welcher Art der Modus der Zwischenreaktionskatalyse ist, die Regeneration des Kobaltoxyds ist eine vollständige, und die Wirkung des Kobaltoxyds ist eine echt katalytische.

Analytisch kommt dieselbe in Betracht bei der Bestimmung der Kohlensäure und des Chlors ¹⁾, bei welcher Bestimmung die Gase durch Natron- oder Kalilauge absorbiert und das gebildete Hypochlorit durch Erwärmen mit einer geringen Quantität Kobaltioxyd ²⁾ zersetzt wird. Das Alkalikarbonat bleibt dabei unverändert. Die daraus entwickelte Kohlensäure wird durch Absorption bestimmt.

Analoger Art ist auch die zur Wertbestimmung des Natriumperoxyds von Threhbutt und Großmann eingeführte Zersetzung dieser Substanz in Gegenwart von Kobaltonitrat in schwefelsaurer Lösung. Werden zur Bestimmung 0,5 g des Peroxyds verwendet, so arbeitet man mit 15 ccm 10fach verdünnter Schwefelsäure, bei 0,8 bis 0,9 g Substanz mit 18 ccm der 10fach verdünnten Säure und einem Zusatz von 3 Tropfen der gesättigten Kobaltonitratlösung.

Die analytische Anwendung der Nickelkatalyse.

Die katalytischen Hydrierungen mittels Nickel.

Entgegen der bisher befolgten Einteilung ist in diesem Abschnitt die Wasserstoffübertragung vorangestellt worden, da die fundamentale Bedeutung des Nickels als Katalysator in dieser Wirkung begründet ist.

Schon im *allgemeinen Teil* bot sich zu verschiedenen Malen Gelegenheit, auf dieses außerordentlich wichtige Hydrierungsverfahren einzugehen, das einen der Marksteine in der modernen chemischen Technik darstellt ³⁾, die erst jüngst in dem Cedfordgasprozeß ⁴⁾ in der

¹⁾ Sieber, Chem.-Ztg. 19 (1895) 1963; Kl. Winkler, Lehrb. d. techn. Gasanalyse, 3. Aufl. 1901, S. 98; de Koninck, Lehrb. d. qual. u. quant. chem. Analyse, Bd. 2, Berlin 1904, S. 654, 660.

²⁾ Nickeli- und Kuprioxyd wirken dem Kobaltioxyd analog.

³⁾ Seit die Sabatier-Senderenssche Methode bekannt geworden ist,

Lösung des Problems giftfreies Leuchtgas nach der Methode Sabatier-Senderens aus Wassergas herzustellen einen ihrer Triumphe gefeiert hat. Nicht gleichen Schritt mit der Entwicklung nach der technischen Seite hin hat die Entwicklung des Verfahrens im Bereich der analytischen Chemie gehalten. Immerhin sind schon sehr bemerkenswerte Anwendungen der Sabatier-Senderensschen Methode auf analytischem Gebiete zu verzeichnen. So beginnt sich die schon an anderer Stelle in diesem Kapitel erwähnte Bestimmung der Wasserstoffzahl als einer charakteristischen Konstante bei der Untersuchung ungesättigter Verbindungen, z. B. den trocknenden Ölen¹⁾, einzubürgern. Die Wasserstoffzahl bedeutet die in Prozent der angewandten Substanz ausgedrückte Wasserstoffmenge, die ein Körper mit mehrfachen Bindungen beim Uebergang in den Zustand völliger Sättigung aufzunehmen vermag.

Die Eigenart des Sabatier-Senderensschen Verfahrens bringt

haben sich schon eigene katalytische Laboratorien aufgetan, wie dasjenige Poulenec frères, Paris, welche eine große Zahl der auf diesem Wege darstellbaren Körper auf den Markt bringen.

¹⁾ Erdmann, Journ. f. Gasbeleuchtung 54 (1911) 737; Cedfordgasprozeß Comp. limited London, D.R.P. Nr 237 499 vom 20. Juli 1910; Chem.-Ztg. 35 (1911) II, 814.

¹⁾ Bedford, Inaug.-Dissert., Halle 1906; Erdmann u. Bedford, Zeitschrift f. physiol. Chem. 69 (1910) 76, E. Erdmann, D.R.P. Nr. 211 669 vom 19. Januar 1907; Chem.-Ztg. 33 (1909) II, 667; D.R.P. Nr. 221 890 vom 19. Januar 1907, Zusatzpatent zu vorigem; Chem.-Ztg. 34 (1910) I, 1906, reduziert Leinbläure mittels fein verteiltem Nickel, während sich Paal u. Roth, Ber. d. chem. Ges. 42 (1909) 1541, zur Leinölrückbildung des kolloidalen Palladiums bedienen, das sie der aus 4 Teilen Leinol, 2 Teilen arabischem Gummi und 8 Teilen Wasser durch gutes Zerreiben des Gemisches hergestellten Emulsion nach dem Verdünnen mit Wasser hinzufügen und unter Umschütteln Wasserstoff einleiten. Sobald die Masse dick wird, erhitzt man auf 50—70° und leitet Wasserstoff weiter ein bis zur völligen Erhärtung. Zweimalige Hydrogenisation reicht aus, um die Jodzahl auf 0 herabzudrücken, also völlige Sättigung herbeizuführen (siehe auch den Abschnitt über die Metalle der Platingruppe, in diesem Kapitel). In ganz ähnlicher Weise hat Fokin, Ber. d. chem. Ges. 41 (1908) 2282, 42 (1909) 1541, Sesam-, Koton-, Kroton-, Rizinus- und Olivenöl sowie Lebertran, Oleomargarine, Schweinefett und Butter der Hydrierung unterworfen. Mit der Theorie der katalytischen Reduktion hat sich Fokin, Zeitschr. f. Elektrochem. 12 (1906) 749, befaßt. Er hält Metalle mit großem Wasserstoffklausionsvermögen oder der Fähigkeit, leicht dissoziierbare Hydride zu geben, als geeignete Träger der katalytischen Reduktionswirkung (siehe darüber auch den Allg. Teil, S. 65, 67, 68, 71, 446, 447). Ueber Hydrierung ungesättigter Fettsäuren siehe ferner auch das D.R.P. Nr. 141 029 vom 12. August 1902 der Herforder Maschinenfett- und Ölfabrik Leprince und Sieveke; Chem.-Ztg. 27 (1903) I, 1199.

es jedoch mit sich, daß sein Hauptwert in der Entscheidung konstitutiver, mehr oder weniger mit der analytischen Chemie zusammenhängender Fragen liegt. Es können dabei entweder Stoffe zweifelhafter Konstitution in Stoffe, deren Aufbau bekannt ist, übergeführt werden, oder es lassen sich aus bestimmten, wohldefinierten Ausgangsmaterialien Substanzen oder Substanzgemische durch eine eindeutige, chemische Reaktion herstellen, welche der analytischen und genetischen Durchforschung bisher große Schwierigkeiten bereiteten. Ein Beispiel für den letzteren Fall bietet die interessante Herstellung künstlicher Petroleumarten, die durchaus den verschiedenen Typen natürlichen Erdöls entsprechen. Kondensationsprodukte von den Eigenschaften des amerikanischen Petroleums erhielten Sabatier und Senderens¹⁾, wenn sie Azetylen bei 200° durch überschüssigen Wasserstoff in Gegenwart von Nickel hydrierten. Durch nochmalige Hydrierung resultierte daraus ein Methan-Naphtenkohlenwasserstoffgemisch, das alle Eigentümlichkeiten des kaukasischen Petroleums zeigte und über 300° endlich erfuhr das Gemisch durch einen partiellen Zersetzungs Vorgang eine Umwandlung in ungesättigte, zyklische Kohlenwasserstoffe, die dem Gemisch die Eigenart des galizischen Petroleums erteilten. Den einzigen Unterschied zwischen dem natürlichen und dem künstlich synthetisierten Erdöl bietet die optische Inaktivität des letzteren; doch ist dies ja eine Erscheinung, die sich bei sämtlichen Synthesen natürlicher, dem Pflanzen- oder Tierreich entstammender Stoffe wiederholt. Das durch Zersetzung von Fettstoffen beim Erhitzen unter Druck²⁾ von Engler³⁾ hergestellte Petroleum unterscheidet sich dementsprechend von dem nach Sabatier-Senderens synthetisierten ebenfalls durch seine optische Aktivität.

Auch die Synthese einzelner Erdölbestandteile gelingt auf diesem Wege. So erwies sich das aus Toluol erhaltene Methylzyklohexan als

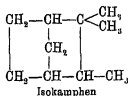
¹⁾ Sabatier u. Senderens, *Compt. rend* 134 (1902) 1185.

²⁾ Nach Niels Chr. Hviid, *Petroleum* 6 (1911) 429, vermag die Bituminierung von Fettstoffen bei der natürlichen Erdölbildung aus den letzteren, die durch die glänzenden Untersuchungen Englers (siehe folgende Fußnote) dargestellt worden ist, unter dem katalytischen Einfluß der Schichtgesteine, namentlich der Schiefertone, auch ohne äußeren Druck vor sich zu gehen; siehe ferner Ubbelohde u. Woronin, *Petroleum* 7 (1911) 9, die unter anderem ebenfalls Ton als Katalysator verwandten.

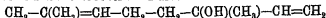
³⁾ Engler, *Ber. d. chem. Ges.* 21 (1888) 1816, 22 (1889) 592, 33 (1900) 7, 42 (1909) 1610, 43 (1910) 397; *Zeitschr. f. angew. Chem.* 21 (1908) 1585; *Chem.-Ztg.* 36 (1912) 65.

identisch mit dem Heptanaphten des Erdöls und die aus o- und m-Xylol gewonnenen Dimethylzyklohexane als übereinstimmend mit den Oktonaphtenen des Petroleums¹⁾).

Einen anderen besonders durchsichtigen Fall, bei dem ein Stoff fraglicher Konstitution aus einer konstitutiv aufgeklärten Substanz nach der katalytischen Reduktionsmethode gewonnen und dadurch in seinem feinsten Aufbau erkannt werden konnte, erwähnt Lipp²⁾, der bei 190–200° mittels Nickel und Wasserstoff das sog. Isokamphen aus dem Kamphen herzustellen vermochte. Da eine Umlagerung des Kamphens ausgeschlossen war, so ließ sich hierdurch die Konstitution des „Isokamphens“ als die eines reduzierten Kamphens festlegen:



Den entgegengesetzten Fall, die Ueberführung eines Stoffes von unbestimmter in einen solchen von bestimmter Konstitution, repräsentiert die Reduktion des Linalools zu seinem als 2-6-Dimethyloktan-6³⁾ identifizierten Tetrahydroprodukt, eine Reduktion, die eine Stütze für die Tiemann-Semmlersche Linaloolformel:



darstellt, und die von Willstätter und Kametaka⁴⁾ ausgeführte Identifizierung des Bicyklooctens durch seine Reduktion zu dem bekannten Bicyklooctan.

Im Anschluß an diese Anwendungen des Verfahrens von Sabatier und Senderens sei ferner das in analytischer Hinsicht besonders wichtige unterschiedliche Verhalten der hydrearomatischen Ringsysteme bei der katalytischen Reduktion hervorgehoben. Wie Zelinsky⁵⁾ in der im Abschnitt über die Metalle der Platingruppe angeführten Weise die Dehydrogenationskatalyse unter dem Einfluß des Platins zur Unterscheidung der Kohlenwasserstoffe vom Hexamethylen- und vom Pentamethylentypus benutzt, so hatte er sich früher schon der

¹⁾ Sabatier, Compt. rend. 132 (1901) 568.

²⁾ Lipp, Ann. Chem. 382 (1911) 265.

³⁾ Enklaar, Rec. trav. chim. Pays-Bas 27 (1908) 411.

⁴⁾ Willstätter u. Kametaka, Ber. d. chem. Ges. 38 (1905) 1975, 41 (1908) 1480; siehe *Allg. Teil*, S. 70.

⁵⁾ Zelinsky, loc. cit. im vorigen, dieses Kapitel, S. 388.

Reduktionskatalyse zur Aufklärung und zur Identifizierung hydrozyklischer Verbindungen bedient, gestützt auf den Befund, daß nur der Trimethylenring eine Reduktion unter Ringsprengung in Gegenwart von Nickel und Wasserstoff erfährt, während die kohlenstoffreicheren hydrozyklischen Verbindungen vermöge ihrer geringeren intramolekularen Spannung widerstehen. Wie schon im *allgemeinen Teil* (S. 70) angeführt wurde, läßt sich daher das den Trimethylenring enthaltende α -Thujen mittels dieser Methode scharf von den vom Tetra- und Pentamethylen derivierenden Terpenen unterscheiden.

Die angeführten Beispiele würden sich durch eine große Zahl anderer vermehren lassen, da der Anwendungsbereich der Sabatier-Senderenschen Nickelreduktionsmethode ein fast unbegrenzter ist; lassen sich doch mit Hilfe dieses Verfahrens die verschiedenartigsten über mehrfache Bindungen verfügenden Körper reduzieren: Kohlenwasserstoffe der aliphatischen, hydroaromatischen und aromatischen Reihe¹⁾, die sich von denselben ableitenden Alkohole²⁾ und Amine³⁾,

¹⁾ Sabatier u. Mailhe, *Compt. rend.* 141 (1905) 20, 21, 142 (1906) 498, *Ann. Chim. Phys.* [8] 10 (1907) 552, 555, 559; siehe außer den Angaben im vorigen und im *Allg. Teil*, S. 36, 67, 69, 70, 121, 426, 428, 429, 479, 480: Sabatier u. Senderens, *Compt. rend.* 124 (1897) 1359, 128 (1899) 1178, 131 (1900) 187, 132 (1901) 210, 561, 1254, 1257, 134 (1902) 1127, 135 (1902) 87, Sabatier, *Ebenda* 144 (1907) 879; Sabatier u. Murat, *Ebenda* 154 (1912) 1890, 1771, 155 (1912) 888, 156 (1913) 184, 1430; Freund, *Ber. d. chem. Ges.* 23 (1890) 2858, Godchot u. Tacheury, *Compt. rend.* 152 (1911) 881; *Ann. Chim. Phys.* [8] 4 (1905) 319, Ipatiew, *Ber. d. chem. Ges.* 40 (1907) 1270, 1281, 41 (1908) 998, 1001, 1414, 42 (1909) 2092, 43 (1910) 3546, 45 (1912) 3210; Derselbe, *Journ. d. russ. physik.-chem. Ges.* 38 (1906) 63, 775, 39 (1907) 631, 40 (1908) 489, 41 (1909) 1414, 43 (1910) 3387; Ipatiew u. Philipof, *Ebenda* 40 (1908) 501, Ipatiew, Jacovlef u. Rakitin, *Ebenda* 40 (1908) 491, *Ber. d. chem. Ges.* 41 (1908) 996; Fokin, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 22 (1909) 1451; Padoa u. Fabria, *Atti d. Reale Accad. dei Lincei* 17 (1908) I, 111, 18 (1909) 338; Godchot, *Compt. rend.* 139 (1904) 604, 147 (1908) 1057; *Ann. Chim. Phys.* [8] 12 (1907) 468; *Bull. Soc. Chim. Paris* [4] 3 (1908) 529, Breteau, *Compt. rend.* 140 (1905) 942; Leroux, *Compt. rend.* 139 (1904) 672, 141 (1905) 958; Derselbe, *Ann. Chim. Phys.* [8] 21 (1911) 458, 438; siehe ferner die Referate im *Chem. Zentralbl.* 1904 II, 1654, 1905 I, 1024, II, 436, 1906 I, 365, 1907 II, 153, 1909 I, 1876, II, 534; Henderson u. Pollock, *Journ. Chem. Soc. London* 97 (1910) 2, 1620; Willstätter u. Kametaka, *Ber. d. chem. Ges.* 41 (1908) 1480, 1486; Willstätter u. Veraguth, *Ebenda* 40 (1907) 957, Willstätter u. Bruce, *Ebenda* 40 (1907) 8979, 4456, Willstätter u. Waser, *Ebenda* 44 (1911) 3444; Julius Schmidt u. Mezger, *Ebenda* 40 (1907) 4240, 4566, 4570; Enklaar, *Ebenda* 41 (1908) 2085; K. Akad. van Wetenschappen 18 (1909) 23 und loc. cit. vorige Seite; Eijkman, *Chem. Weekblad* 1 (1908) 7; Zelinsky, *Ber. d. chem. Ges.* 40 (1907) 4748, 44 (1911) 2782; *Journ. d. russ. physik.-chem. Ges.* 36 (1904) 768,

aromatische Halogenide, Nitro- und Aminohalogenide¹⁾, Oxyde von Aethylenverbindungen^{2a)}, Ketone^{2b)} und Ketosäuren⁴⁾, Diketone⁵⁾, Chinone⁶⁾, Aldehyde⁷⁾, Oxime⁸⁾, Säuren⁹⁾ bzw. deren Anhydride, Salze

Clarke u. Jones, Journ. Amer. Chem. Soc. 34 (1912) 54, 170; Murat u. Amouroux, Journ. Pharm. Chim. [7] 5 (1912) 473; Murat, Bull. Soc. Chim. Paris [4] 1 (1907) 774.

²⁾ Smirnow, Journ. d. russ. physik-chem. Ges. 41 (1909) 1874. Auch Phenole werden zu Benzol oder Zyklohexanolen reduziert. Siehe Sabatier u. Senderens, Ann. Chim. Phys. [8] 4 (1905) 429; Compt. rend. 137 (1903) 1025; Sabatier u. Mailhe, Ebenda 140 (1905) 356, 142 (1906) 553, 146 (1908) 1193; Henderson u. Southerland, Journ. Chem. Soc. London 97 (1910) 1618; Henderson u. Boyd, Ebenda 99 (1911) 2159.

^{2b)} Sabatier u. Senderens, Compt. rend. 137 (1903) 1025, 138 (1904) 457, 1257; Darzens u. Rost, Ebenda 152 (1911) 607, Skita u. Ritter, Ber. d. chem. Ges. 44 (1911) 668; Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. 140 (1905) 350, 142 (1906) 553; Ann. Chim. Phys. 8 (1907) 10, 527; Compt. rend. 146 (1908) 1193, 153 (1911) 160; Brunel, Ebenda 137 (1903) 1268, 141 (1905) 1245; Henrard, Chem. Weekblad 3 (1906) 761, 4 (1907) 630; Enklaar, Ber. d. chem. Ges. 41 (1908) 1475, 2088; Ipatiew, Ebenda 41 (1908) 901, 1001.

³⁾ Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. 138 (1904) 245.

^{4a)} Brunel, Ann. Chim. Phys. [8] 6 (1905) 205, 237; Sabatier u. Senderens, Bull. Soc. Chim. Paris [3] 33 (1905) 616.

^{4b)} Godchot, Bull. Soc. Chim. Paris [4] 1 (1907) 712; Godchot u. Taboury, loc. cit. und Compt. rend. 156 (1913) 470, Bodroux u. Taboury, Ebenda 149 (1909) 422, Zelinsky, Ber. d. chem. Ges. 44 (1911) 2779, 2781; Sabatier u. Senderens, Compt. rend. 137 (1903) 301; Ann. Chim. Phys. [8] 4 (1905) 402; Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. 144 (1907) 1086, 145 (1908) 1126, Ann. Chim. Phys. [8] 16 (1909) 70, 78, 79; Darzens, Compt. rend. 139 (1904) 868, 140 (1905) 152, 144 (1907) 328, 878, Bull. Soc. Chim. Paris [4] 1 (1907) 179; Darzens u. Rost, Compt. rend. 146 (1908) 933, 151 (1910) 758; Haller u. Martine, Compt. rend. 140 (1905) 1298; Haller u. Lassieur, Ebenda 150 (1910) 1018, 156 (1913) 795; Ipatiew, Journ. russ. physik-chem. Ges. 38 (1906) 7; Skita, Ardan u. Krauß, Ber. d. chem. Ges. 41 (1908) 2988; Skita u. Ritter, Ebenda 44 (1911) 668; Amouroux, Bull. Soc. Chim. Paris [4] 7 (1910) 154.

⁵⁾ Geuther, Zeitschr. f. Chem. 2 (1866) 8; Sabatier u. Mailhe, Bull. Soc. Chim. Paris [4] 3 (1908) 282; Ann. Chim. Phys. [8] 16 (1909) 78.

⁶⁾ Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. 144 (1907) 1086, 145 (1907) 426, 1126.

⁷⁾ Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. 146 (1908) 457.

⁸⁾ Sabatier u. Senderens, Compt. rend. 137 (1903) 301, Ann. Chim. Phys. [8] 4 (1905) 399; Sabatier u. Mailhe, Ebenda [8] 16 (1909) 70; Douvris, Bull. Soc. Chim. de France [4] 9 (1911) 922; Ipatiew, Journ. d. russ. physik-chem. Ges. 38 (1906) 75; Ber. d. chem. Ges. 40 (1907) 1270; Enklaar, Chem. Weekblad 4 (1907) 322; Padua u. Ponti, Rend. cont. d. Reale Accad. dei Lincei [2] 15 (1909) 610.

⁹⁾ Mailhe u. Murat, Bull. Soc. Chim. de France [4] 9 (1911) 464;

oder Ester, Oxyde ungesättigter Radikale¹⁾, Nitrokörper²⁾, Nitrile³⁾, Isonitrile⁴⁾, Säureamide⁵⁾, Zyanide⁶⁾, Zyanate⁷⁾, stickstoffhaltige Ringssysteme und sauerstoffhaltige, heterozyklische Verbindungen⁸⁾, ein-

Mailhe, *Compt. rend.* 140 (1905) 1691, 141 (1905) 118; Godchot, *Compt. rend.* 141 (1905) 1028; Amouroux, *Bull. Soc. Chim. Paris* [4] 9 (1911) 464; Alloy u. Brustier, *Ebenda* [4] 9 (1911) 734.

²⁾ Sabatier u. Senderens, *Ann. Chim. Phys.* [8] 4 (1905) 360; Sabatier u. Mailhe, *Compt. rend.* 145 (1907) 18, Mailhe, *Chem. Ztg.* 33 (1909) I, 242, 1229; *Bull. Soc. Chim. Paris* [4] 5 (1909) 814; Sabatier u. Murat, *Compt. rend.* 154 (1912) 923, 156 (1913) 424, 751; Godchot, *Bull. Soc. Chim. Paris* [4] 1 (1907) 243, 829; Eijkman, *Chem. Weekblad* 4 (1907) 191; Erdmann, *Bei d. chem. Ges.* 42 (1909) 1825.

³⁾ Sabatier, *Compt. rend.* 144 (1907) 1879; Henraud, *Chem. Zentralbl.* 1907 II, 1512.

⁴⁾ de Séritge u. de Chefdebien, Patent vom 26. Juli 1901; Senderens, D.R.P. Nr. 189457; *Chem.-Ztg.* 27 (1903) I, 746; Sabatier u. Senderens, *Compt. rend.* 135 (1902) 226; Mignonac, *Bull. Soc. Chim. Paris* [4] 7 (1910) 154, 270, 823; Sabatier u. Mailhe, *Compt. rend.* 138 (1904) 245.

⁵⁾ Sabatier u. Senderens, *Compt. rend.* 140 (1905) 482, Frébault, *Ebenda* 140 (1905) 1036.

⁶⁾ Sabatier u. Mailhe, *Compt. rend.* 144 (1907) 955.

⁷⁾ Mailhe, *Bull. Soc. Chim. Paris* [9] 35 (1906) 614.

⁸⁾ Gaudion, *Bull. Soc. Chim. Paris* [4] 7 (1910) 824.

⁹⁾ Sabatier u. Mailhe, *Compt. rend.* 144 (1907) 824.

¹⁰⁾ Während das freie Pyridin statt einer Reduktion eine Aufspaltung erleidet [Sabatier u. Mailhe, *Compt. rend.* 144 (1907) 784, siehe auch die Angaben über die Hydrierung des Pyridins unter gelindem Druck von Padoa, *Atti d. Reale Accad. dei Lincei* 16 (1907) I, 921], ist der Pyridinkern im Chinolin reduzierbar, während der Benzolkern intakt bleibt:

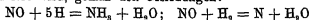


α -, β -Dimethylchinolin liefert [Padoa u. Fabris, *Atti d. Reale Accad. de Lincei* 16 (1907) I, 921], ist der Pyridinkern im Chinolin reduzierbar, während der Benzolkern intakt bleibt:

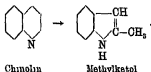
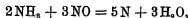


Nach Darzens, *Compt. rend.* 140 (1905) 1208, 149 (1909) 1001, wird so Tetrahydrochinolin erhalten. Eine Anomalie haben jedoch auch hier Padoa u. Carughi, *Atti d. Reale Accad. dei Lincei* 15 (1906) II, 113, festgestellt, indem sie eine Umwandlung des 6-gliedrigen Pyridinrings in einen fünfgliedrigen, substituierten Pyrrolring konstatierten. Ein Kernkohlenstoffatom würde also gleichsam zur Seitenkette, wie dies die folgenden die Umwandlung des Chinolins in Methylketol zum Ausdruck bringenden Formeln zeigen:

fache anorganische Stoffe, wie Stickoxyd, das zu Ammoniak und Stickstoff reduziert wird, gemäß den Gleichungen:



oder:



Ein Analogon hierzu bietet die von Padua, *Ebenda* 17 (1908) I, 728, beobachtete Skatolbildung



aus Tetrahydrochmolin, und der typische Geruch des Reaktionsproduktes dürfte geeignet sein, diese Reaktion für den Nachweis des Tetrahydrochmolins zu benutzen. Demgegenüber ist der Pyrrolkern, wie auch der entsprechende sauerstoffhaltige Ring des Furans:



Pyrrol



Furan

glatt reduzierbar, wie dies ebenfalls Padua, *Atti d. Reale Accad. dei Lincei* [5] 15 (1906) I, 219, II, 610, gefunden hat. Dagegen verhalten sich die den Pyrrolkern führenden Ringssysteme, das Indol und das Karbazol, abweichend. Beim Indol:



findet nach Padua u. Carrasco, *Ebenda* 15 (1906) I, 699, statt einer Reduktion eine Aufspaltung des Pyrrolkerns statt, so daß Methylorthotoluidin.

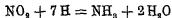


resultiert, eine Reaktion, deren Endpunkt durch das Verschwinden des Indolgeuchs erkannt werden kann, und beim Karbazol:

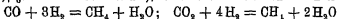


wird der eine Benzolkern aufgesprengt unter Bildung des Diäthylindols, wie Padua u. Chaves, *Ebenda* 16 (1907) II, 762, gefunden haben

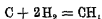
Stickstoffoxydul, Stickstoffdioxyd ¹⁾, dessen Reaktion mit Wasserstoff der Endgleichung:



entspricht, Salpetersäure, Salpetrigsäureester ²⁾, Kohlenoxyd ³⁾, Kohlen-
säure ⁴⁾, ja selbst Kohlenstoff ⁵⁾, deren Reduktion den Formeln:



und



entspricht usw

Für die praktische Ausführung der Reduktionsmethode ist von größter Bedeutung die Reinheit des zu verwendenden Wasserstoffs, der daher vor dem Gebrauch ein System von Waschflaschen, die mit Kaliumpermanganat, Kalilauge und Schwefelsäure beschickt sind und hierauf ein erwärmtes mit Palladiumasbest gefülltes Glasröhrchen passieren muß. Die an einer Gasuhr gemessene Strömungsgeschwindigkeit soll 50—1000 ccm pro Minute betragen. Ferner läßt man den Wasserstoff zur Feststellung der Wasserstoffabsorption durch zwei gleiche, an den Enden des Absorptionsapparates angelegte Blasenähler passieren ⁶⁾. Das Optimum der Wasserstoffabsorption variiert von Substanz zu Substanz, bewegt sich aber, wie Skita ⁷⁾ angibt, meist zwischen 170—230°. Die Erhitzung des ca. 1 m langen und 20 mm weiten, schwer schmelzbaren Glasröhrs, in welchem die Reduktion von statten geht, erfolgt in einem schiaggestellten Bombenofen. Die Beschickung des Reduktionsröhrs wird in der Weise vorbereitet, daß ungefähr erben-

¹⁾ Sabatier u. Senderens, Compt rend 135 (1902) 278; siehe auch Dieselben, Ann. Chim. Phys. [7] 7 (1895) 413; Compt rend 135 (1902) 278.

²⁾ Gaudion, Ann. Chim. Phys. [8] 25 (1912) 129.

³⁾ Sabatier u. Senderens, Compt rend. 134 (1902) 514, 680 und loc. cit. vorletzte Fußnote; siehe ferner über die Anwendung dieser Reduktion zur Leuchtgasfabrikation: Sabatier, Pat. Nr. 856 471 vom 17. Juni 1905, Nr. 355 900 vom 5. Juli 1905, Vortrag, gehalten auf dem 6. internat. Kongreß f. angew. Chem. in Rom, 1906, 4. Sektion, S. 188, und auf dem 2. Kalketkongreß 1 (1912) 115

⁴⁾ Siehe hierüber z. B. die Patentsnachricht, Zeitschr. f. Elektrochem. 13 (1907) 642.

⁵⁾ Siehe ferner über die bisher durchgeführten katalytischen Wasserstoffanlagerungen Sabatier u. Senderens, „Nouvelles méthodes générales d'Hydrogenisation“, Paris 1905, Bull. Soc. Chim. [3] 33 (1905) 1; Sabatier, Ueber Hydrogenisation und Dehydrogenisation durch Katalyse, Vortrag gehalten in der deutschen chem. Ges. Berlin, 18. Mai 1911; Ber. d. chem. Ges. 44 (1911) 1984, 9180; Mailhe, Chem.-Ztg. 29 (1905) 462. Eine schöne Zusammenstellung der bisherigen Errungenschaften auf diesem Gebiete hat ferner Skita, Ueber katalytische Reduktionen organischer Verbindungen, Stuttgart 1912, gegeben. Mit Nickel, aus Nickelkarbonyl hergestellt, reduziert Shukow, St. Petersburg, D.R.P. Nr. 241 823 vom 18. Januar 1910.

⁶⁾ Der Grad der Wasserstoffabsorption ergibt sich aus der Geschwindigkeitsdifferenz, mit der der Wasserstoffstrom die beiden Blasenähler passiert.

⁷⁾ Skita, Ueber katalytische Reduktionen organischer Verbindungen, Stuttgart 1912, S. 88

große Stückchen eines porösen Tontellers¹⁾ einer konzentrierten, etwa 150 g Nickelnitrat enthaltenden Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne gebracht werden. Nachdem die imprägnierten Scheiben im Nickelbägel bis zum Aufhören der Dampfbildung erhitzt worden sind, wird das Nickeloxyd in das Reduktionsrohr eingefüllt und unter Durchleitung von Wasserstoff so lange auf 320–350° erhitzt, bis alles Nickeloxyd zu metallischem Nickel reduziert ist, was daran erkannt wird, daß sich in der Vorlage keine Wassertropfen mehr ausscheiden. Hierauf läßt man im Wasserstoffstrom erkalten, den man bis zum Moment des Gebrauchs niemals ganz sistieren läßt. Die Einführung der zu reduzierenden Substanzen erfolgt entweder durch den Wasserstoff selbst, dem man Gelegenheit gibt, sich mit Dämpfen der zu reduzierenden Stoffe zu beladen oder bei schwer flüchtigen Stoffen oder Gasen durch eine getrennte, in das Reduktionsrohr vermittelte doppelte durchbohrte Stopfen neben der Wasserstoffzuführung einmündende Zuführung, welche bei schwer flüchtigen Flüssigkeiten nach Skita (loc. cit.) am besten durch eine an ihrem unteren Ende rechtwinklig umgebogene graduierte Bürette, die einen tropfenweisen Zusatz der Flüssigkeit gestattet, repräsentiert wird. Die Anordnung des ganzen Apparates²⁾, den Skita auf S. 32 u. 33 seines zitierten Werkes abgebildet hat, würde folgender Reihenfolge entsprechen. Der Wasserstoff des Handels oder entwickelter Wasserstoff passiert zunächst eine Waschflasche mit Kaliumpermanganat, dann eine solche mit Kalilauge und zuletzt eine Schwefelsäure enthaltende Waschflasche; hierauf gelangt er durch das erwärmte Palladiumasbeströhrchen in das Gasometer. Dieses führt zunächst wieder in eine Waschflasche, dann in den ersten mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten Blasenzähler, von da in das Reduktionsrohr, an dessen Mündung die unter Umständen durch Vorwärmen über einer Asbestplatte zu beschleunigende Mischung mit der zu behandelnden Substanz erfolgt. Nach Verlassen des Reduktionsrohrs gelangen Reduktionsprodukte und überschüssiger Wasserstoff in das in einer Kältemischung befindliche U-förmige Kondensationsrohr und der letztere tritt aus diesem durch den zweiten Blasenzähler nach außen.

Vergleicht man die hydrogenisierende Wirkung des Nickels mit derjenigen der verwandten Metalle, deren Wirkung ebenfalls durch

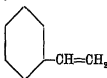
¹⁾ Die porösen Tonstückchen werden vor dem Imprägnieren im Wasserstoffstrom auf 800° erhitzt, dann mit verdünnter Salzsäure so lange gekocht, bis die Eisenreaktion ausbleibt, mit Wasser chlorfrei gewaschen und gegläht.

²⁾ Die von Sabatier und Senderens selbst benutzte Vorrichtung und die Arbeitsweise dieser Forscher findet sich bei Sabatier, *La Catalyse en Chimie organique*, Paris und Lüttich 1913, S. 47–54. Ueber die Bereitung des Katalysators siehe ebenda S. 54, sowie Darzens, *Compt. rend.* 137 (1904) 889; Brunel, *Ann. Chim. Phys.* [8] 6 (1905) 205. Ueber die Vergiftung des Katalysators durch die minimalsten Spuren von Schwefel, Halogen, Thiophen usw. in den Reagenzien siehe Sabatier u. Mailhe, *Compt. rend.* 153 (1911) 160. Ueber einzuhaltende Temperaturen vgl. z. B. Sabatier, *Ber. d. chem. Ges.* 44 (1911) 1997; Sabatier u. Mailhe, *Ann. Chim. Phys.* [8] 4 (1905) 334. Ueber fraktionierte H₂-Anlagerung bei ungleich hohen Temperaturen Sabatier u. Mailhe, *Compt. rend.* 137 (1903) 240; Godohot, *Ann. Chim. Phys.* [8] 12 (1907) 468, 20 (1910) 296. Ueber die Dauer der Anwendbarkeit des Nickels vgl. Sabatier u. Senderens, *Ebenda* [8] 4 (1905) 334; Sabatier, *La Catalyse*, loc. cit. S. 56.

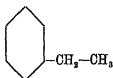
die Bildung rasch zerfallender Hydrate oder Perhydrate erklärt wird, so wird man dem Nickel überall dort den Vorzug vor dem schwächeren Kupfer ¹⁾ geben, wo eine intensive Reduktionswirkung, die zu einer raschen totalen oder zum mindesten sehr weitgehenden Hydrierung führt, gewünscht wird. Dagegen kann durch Kupfer häufig eine fraktionierte Reduktion ermöglicht werden. Während Nickel Seitenkette und Kern bei aromatischen Verbindungen anzugreifen vermag, bleibt die Reduktion unter dem Einfluß von Kupfer bei der Seitenkette stehen, so z. B. beim Styrol, das durch Nickelkatalyse in Aethylzyklohexan übergeführt wird, während in Gegenwart von Kupfer nur Aethylbenzol entsteht ²⁾:



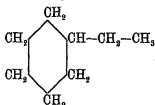
Phenylazetylen



Styrol

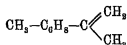


Aethylbenzol



Aethylzyklohexan

Die nämlichen Verhältnisse liegen vor bei der Reduktion des Stilbens $C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$, Zyklohexens und Methylzyklohexens ³⁾. Ferner kann das Limonen:



durch Nickel glatt in Menthan übergeführt werden; in Gegenwart von Kupfer geht die Reduktion dagegen nur bis zu dem dem Menthen isomeren Dihydrat $C_{10}H_{18}$ ⁴⁾. Daß das Kupfer so bestimmte vom Nickel verschiedene Hydrogenisationen auszuführen vermag, ist für die ana-

¹⁾ Eisen und Kobalt kommen als Nickelerersatz viel weniger in Frage [vgl. z. B. Sabatier u. Senderens, Compt. rend. 130 (1900) 1628]

²⁾ Sabatier u. Senderens, Compt. rend. 124 (1897) 1358, 130 (1900) 250, 132 (1901) 1255, 135 (1902) 88.

³⁾ Sabatier, 50. Kongreß des Soc. sav., 1912; Journ. offic., 11. April 1912, 3628.

⁴⁾ Sabatier u. Senderens, Compt. rend. 132 (1901) 1256.

lytische Chemie nicht minder wichtig als für die Technik. Gerade dort, wo es sich um komplizierte, der Untersuchung Schwierigkeiten bereitende Gemische handelt, wie z. B. bei den Naphtenen, vermag die Methode der fraktionierten Reduktion gute Dienste zu leisten, und von nicht geringerer Bedeutung können die zahlreichen Fälle sein, wo das Kupfer die an einem Benzolkern oder Naphtalinrest inserierte Seitenkette, wie die Nitrogruppe¹⁾ (am Benzol, Naphtalin oder Chlorbenzol)²⁾ in Gegenwart von Wasserstoff oder Wassergas³⁾ reduziert, während im Gegensatz zum Einfluß des Nickels der Kern intakt bleibt. Nicht allein gegenüber dem Benzolkern, sondern auch gegenüber den Kohlenoxyden, welche Nickel glatt in Methan überzuführen vermag, verhalten sich die beiden Metalle verschieden. Vielleicht ist auch dieses Versagen des Kupfers analytisch nicht ganz bedeutungslos.

Die katalytischen Spaltungen mittels Nickel.

Das Gegenstück zu den katalytischen Wasserstoffanlagerungen, die Wasserstoffabspaltungen, haben in ihrer wichtigsten analytischen Anwendung: der Unterscheidung primärer, sekundärer und tertiärer Alkohole, schon bei den Katalysen des Kupfers Erwähnung gefunden, und es ist auch dort, wie beim Platin, Eisen und Kobalt auf den inneren Zusammenhang von Hydrogenisation und Dehydrogenisation hingewiesen worden, so daß es sich an dieser Stelle erübrigt, nochmals auf die Theorie dieses Zusammenhangs zurückzugreifen. Entsprechend der stärkeren Wirksamkeit findet die Ueberführung des Äthylalkohols in Azetaldehyd, die sich unter dem Einfluß des Kupfers⁴⁾ bei 200—330° vollzieht, in Gegenwart von Nickel schon bei 178° statt⁵⁾, und ähnlich liegen die Verhältnisse bei anderen

¹⁾ Sabatier u. Senderens, Compt. rend. 135 (1902) 225, 226.

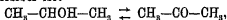
²⁾ Nicht aber in Bromnitrobenzol oder Dinitrobenzol [Mignonnac, Bull. Soc. Chim. Paris [4] 7 (1910) 154, 270, 504]. Ueber die Reduktion von Stickoxyden siehe Sabatier u. Senderens, Ann. Chim. Phys. [7] 7 (1896) 401; Compt. rend. 135 (1902) 278. Ueber die Reduktion der salpetrigen Säure siehe Gaudion, Ann. Chim. Phys. [8] 26 (1912) 186.

³⁾ Siehe Sabatier u. Senderens, Franz. Pat. Nr. 812615 (1901); Compt. rend. 133 (1901) 321; Sabatier, 5. Kongreß f. angew. Chem. in Berlin (1903) II, 617.

⁴⁾ Die entsprechende Reaktion des Methylalkohols hat bei der Wichtigkeit des Formaldehyds große technische Bedeutung und wird entsprechend ausgenutzt [vgl. Orlov, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 39 (1907) 1028, Le Blanc u. Plätschke, Zeitschr. f. Elektrochem. 17 (1911) 45].

⁵⁾ Sabatier u. Senderens, Compt. rend. 136 (1903) 788; vgl. Sabatier u. Mailhe, Ebenda 146 (1908) 1376.

Alkoholen der Fettreihe¹⁾ und aromatischen Alkoholen mit Seitenketten-Hydroxyl, sowie bei der Zersetzung der sekundären und tertiären Alkohole. Die stärkere Wirkung des Nickels bringt jedoch leicht Nebenreaktionen mit sich, die beim Kupfer mehr zurücktreten, und dem letzteren daher in analytischer Hinsicht das Uebergewicht sichern. So liefert der Benzylalkohol mit Kupfer noch bei 300° in glatter Reaktion Benzaldehyd und Wasserstoff, während Nickel schon bei 220° den sofortigen weiteren Zerfall des Aldehyds in Benzol und Kohlenoxyd veranlaßt. Ebenso verhält sich Nickel gegenüber den sekundären Alkoholen anomal, deren Ueberführung in Keton, wie es für den Isopropylalkohol Ipatiew²⁾ feststellen konnte, in Gegenwart von Kupfer reversibel ist:



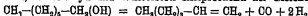
und bei den tertiären Alkoholen ist im Gegensatz zum Kupfer nur bei niedriger Temperatur die Spaltung in Aethylenkohlenwasserstoff und Wasser eine glatte. Bei Temperaturen über 200° gewinnen dagegen wiederum andere, einem tiefergreifenden Spaltungsmodus entsprechende Zersetzungen die Oberhand³⁾. Es zeigt dies, daß Nickel nur in speziellen Fällen und innerhalb eines engen Temperaturintervalls für den genannten Zweck neben Kupfer in Betracht kommen kann.

Ob in anderen Fällen gerade diese tiefergreifenden Reaktionen eindeutig genug geleitet werden können, um daraus bestimmte Schlüsse über die Natur eines zur Untersuchung gelangenden Körpers zu ziehen, kann nicht mit Bestimmtheit behauptet werden; doch ist zu erwarten, daß Reaktionen wie die Spaltung von Aldehyden in Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff, wie die Zersetzung der Ameisensäure⁴⁾ und höher molekularer Fettsäuren⁵⁾ in Grenzkohlenwasserstoff (bzw. bei der

¹⁾ Sabatier u. Senderens, Compt. rend. 136 (1903) 921, 933

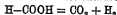
²⁾ Ipatiew, Ber. d. chem. Ges. 40 (1907) 1270

³⁾ Ueber eine komplizierte Reaktion, bei der sich aus n-Heptylalkohol bei 320° α -n-Hexen, Kohlenoxyd und Wasserstoff entsprechend der Gleichung:



bildet, hat van Berresteyn, Bull. Soc. Chim. de Belgique 28 (1911) 293, berichtet. Ueber die Bildung von Methylisopropyläthylen $\text{CH}_2 = \text{C(CH}_3)_2\text{—CH(CH}_3)_2$ bei 315° und von Pinakolin bei 300° aus dem sekundären Pinakolinalkohol $\text{CH}_3\text{—CH(OH)—C(CH}_3)_2$, siehe Couturier, Bull. Soc. Chim. de France [4] 9 (1911) 898.

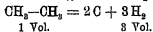
⁴⁾ Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. 152 (1911) 1312, geben an, daß Nickel, Kupfer, Platin und Palladium Ameisensäure nach der Gleichung:



zerlegen, während Titanoxyd, Wolframoxyd und Kieselsäure eine Spaltung unter Kohlenoxydbildung.

Ameisensäure in Wasserstoff) und Kohlensäure, wie die Dehydratation von Piperidin¹⁾, wie die Bildung von Thymol und Carvacrol aus den hydrierten Produkten²⁾, wie die Dehydratation von hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen³⁾ und wie nicht zuletzt die technisch zur Wasserstoffherstellung benutzte katalytische Wasserzerlegung mittels Nickel, Kobalt oder Platin⁴⁾ auch für die analytische Chemie nicht bedeutungslos sind.

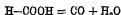
Auch in der Gasanalyse hat die katalytische Spaltung durch Nickel Anwendung gefunden. E. Richter^{5a)} bestimmt mit Hilfe einer glühenden Nickelspirale Aethan neben Methan und Wasserstoff, gestützt auf den Befund, daß das Aethan hierbei in elementaren Kohlenstoff und Wasserstoff zerlegt wird, entsprechend der Gleichung:



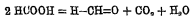
Doch ist die Trennung nicht sehr scharf, da bei vollständiger Zersetzung des Aethans auch das Methan etwas angegriffen wird

Nickel als Katalysator von Sauerstoffübertreibungen.

Während bei den im vorigen besprochenen Metallen diese Wirkung in den Vordergrund trat, kommt derselben beim Nickel praktisch kaum eine Bedeutung zu. Analytisch ist hier nur ein Befund von Knecht und Eva Hibbert⁶⁾ zu erwähnen, wonach die Verwendung von Nickeltiegeln beim Schmelzen titanhaltiger Erze mit



bedingen. Daneben tritt meist noch ein dritter Spaltungsmodus, entsprechend der Gleichung:



zutage.

¹⁾ Mailhe, Chem.-Ztg (1909) I, 1229.

²⁾ Sabatier u. Mailhe, Compt rend. 144 (1907) 784, Padova, Atti d. Reale Accad. dei Lincei 16 (1907) I, 818.

³⁾ Brunel, Compt rend. 150 (1910) 1528.

⁴⁾ Padova u. Fabris, Atti d. Reale Accad. dei Lincei 17 (1908) I, 111.

⁵⁾ Siehe Dieffenbach u. Moldenhauer (Darmstadt), „Verfahren zur Herstellung von Wasserstoff durch Umsetzung von Wasserdampf mit Kohlenwasserstoffen und neben Kohlenstoff und Wasserstoff noch Sauerstoff enthaltenden organischen Verbindungen bei höheren Temperaturen“, D.R.P. Kl. 12, Nr. 229 406 vom 1. Juni 1909

^{5a)} E. Richter, Studien über die Bestimmung von Aethan neben Methan und Wasserstoff, Dissert. der technischen Hochschule Dresden, 1909; Hempel, Gasanalytische Methoden, 4. Aufl., Braunschweig 1918, S. 205

⁶⁾ Knecht u. Eva Hibbert, Journ. Soc. Chem. Ind. 30 (1911) 896.

Aetzkali die Bildung orangegefärbter Uebertitansäure TiO_3 begünstigt, die einen zu hohen Ausfall der durch Titration bestimmten Eisenwerte veranlaßt¹⁾.

Nickel als Induktor.

Außer dem Anwendungsbereich, welches die Methode von Sabatier und Senderens auch der analytischen Chemie erschließt, kommt Nickel als Induktor von Fällungsreaktionen in Betracht. So wird bei der Trennungsmethode von Nickel und Zink, welche schon Berzelius angegeben hat²⁾, ein Teil des Zinks mit dem bei Zusatz von überschüssiger Kalilauge ausfallenden Nickel mitgerissen. Während es bei dieser Methode immerhin möglich ist, zu richtigen Resultaten zu gelangen, wenn nach der von Jannasch³⁾ angegebenen Modifikation gearbeitet wird, mißlingt der Versuch, Nickel und Zink durch Zyankalium, Alkali und Brom zu trennen, vollständig, da die Mitfällung des Zinks durch den Niederschlag nicht umgangen werden kann.

Die analytische Anwendung der Chromkatalyse.

a) Chrom als Katalysator chemischer Zersetzungen.

Die Wasserstoffperoxydzersetzung durch Chromsäure. Spitalsky⁴⁾ hat die Ansicht vertreten, daß das Wasserstoffperoxyd einen Teil der freien Chromsäure rasch zu Chromion reduziere, während der andere Teil der Chromsäure katalytisch in langsamerer Reaktion auf das Wasserstoffperoxyd einwirke. Auch die ältere Angabe von A. Bach⁵⁾, daß bei der in neutraler Lösung vor sich gehenden Zersetzung⁶⁾ des Wasserstoffperoxyds „die Chromsäurelösung praktisch unverändert“

¹⁾ Die Reduktion der Uebertitansäure gelang erst nach starkem Ansäuern mit H_2SO_4 durch Kalumpermanganatbehandlung, wobei O_2 -Abspaltung stattfand

²⁾ Siehe de Koninck, Lehrb. d. qual. u. quant. chem. Analyse, Bd. 1, Berlin 1904, S. 608.

³⁾ Jannasch, Zeitschi. f. anorg. Chem. 12 (1896) 137.

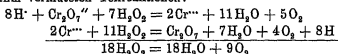
⁴⁾ Spitalsky, Zeitschr. f. anorg. Chem. 53 (1907) 184, 195, 56 (1907) 72, 69 (1910) 179; Journ. d. russ. phys. chem. Ges. 42 (1910) 1085, Ber. d. chem. Ges. 43 (1910) 3187. Die letztgenannte Arbeit ist gegen die Kritik gerichtet, die Riesenfeld, Ber. d. chem. Ges. 41 (1908) 2882, an Spitalskys gasanalytischer Methode geübt hat. Riesenfeld, Ber. d. chem. Ges. 44 (1911) 147, hat seinerseits die Erwiderung Spitalskys beantwortet.

⁵⁾ A. Bach, Ber. d. chem. Ges. 35 (1902) 872

⁶⁾ Nach Bach entpricht die sich entwickelnde Sauerstoffmenge „dem Gehalt des angewandten Wasserstoffperoxyds an aktivem Sauerstoff“.

bleibt, läßt erkennen, daß, wenigstens unter gewissen Bedingungen, dieser Vorgang als Katalyse zu betrachten ist.

Nach Spitalsky würde die Chromsäure sogar als ein idealer Katalysator für die Wasserstoffperoxydzersetzung zu betrachten sein, da infolge der Rückoxydation durch Wasserstoffperoxyd der Verlauf unabhängig vom Anfangszustand der katalysierenden Chromverbindung erfolgt. Den Farbumschlag der Lösung über Blau in Rothbraun bringt dieser Forscher mit der intermediären Bildung von Perchromsäure H_2CrO_4 und deren nachfolgendem Zerfall in Chromion, Wasser und Sauerstoff in Zusammenhang und vertritt die Ansicht, daß jede der von ihm vermuteten Teilreaktionen:



über die entsprechende intermediär entstehende Ueberchromverbindung verläuft.

Die bei der Reaktion sich entwickelnde Sauerstoffmenge ist nicht allein zur Bestimmung des Wasserstoffperoxyds benutzt worden ¹⁾, sondern auch umgekehrt zur Bestimmung des Chroms auf gasometrischem Wege ²⁾. Lunge und Marchlewski ³⁾ haben sich jedoch gegen den Wert dieses von Baumann ⁴⁾ angegebenen Verfahrens ausgesprochen.

b) Chrom als Induktor von Fällungsreaktionen.

Bei der Bestimmung des Chroms als Oxyd wird ein durch Auswaschen nicht zu reinigender Niederschlag erhalten, wenn in der Chromilösung das Salz eines fixen Alkalis zugegen ist Infolgedessen entsteht beim nachherigen Glühen des Niederschlages ein Alkalichromat, wodurch fehlerhafte Resultate bedingt werden ⁵⁾

¹⁾ Siehe darüber Bückenbach, Die Untersuchungsmethoden des Wasserstoffperoxyds, Bd. VII der Sammlung: „Die chemische Analyse“. Stuttgart 1909, S. 72—78.

²⁾ Man arbeitet in saurer Lösung. Dabei bildet sich erst Cr_2O_7 , das dann mit dem Wasserstoffperoxyd reagiert (vgl. de Koninck, loc. cit. Fußnote 2, S. 514, Bd. 1, 1904, S. 422).

³⁾ Marchlewski, Zeitschr. f. angew. Chem. 4 (1891) 198, 392.

⁴⁾ Baumann, Zeitschr. f. angew. Chem. 4 (1891) 185, 382.

⁵⁾ Nach de Koninck, loc. cit. vorige Seite, Fußnote 2, Bd. 1, 1904, S. 428, ist es daher notwendig, das geglühte Chromoxyd mit heißem Wasser auszuwaschen, mit Merkuronitrat zu behandeln, auszuwaschen und nochmals zu glühen. Erst nachdem keine Spur des gelben Alkalichromates mehr durch heißes Wasser entfernt werden kann, darf gewogen werden.

Bei der Aufsuchung der Metalle der Eisengruppe bewirkt ebenfalls das Chrom in relativ erheblichen Quantitäten, daß das Zink vollständig in den Hydratniederschlag übergeht¹⁾.

Die analytische Anwendung der Molybdänkatalyse.

In früheren Abschnitten dieses Kapitels sind bei Metallen, die die Fähigkeit besitzen, beschleunigend auf die Zerstörung organischer Substanz durch konzentrierte Schwefelsäure zu wirken, auch Farbenreaktionen beschrieben worden, welche verschiedene Substanzen, namentlich aus der Gruppe der Alkaloide, mit Schwefelsäure und dem betreffenden Metallsalz zu geben vermögen, und es lag daher nahe, auf ein analoges Prinzip in beiden Fällen zu schließen. Ist diese Vermutung richtig, so könnte man weiter folgern, daß möglicherweise auch die Farbenreaktionen, die insbesondere Alkaloide mit Molybdänsäure enthaltender konzentrierter Schwefelsäure, dem sog. Fröhdeschen Reagens²⁾, geben, als Katalysen von der erwähnten Art anzusprechen wären.

Hierher gehören der Nachweis des Hydrastins³⁾, welches sich in Fröhdes Reagens mit grüner bis graubrauner Farbe löst, — des Apomorphins⁴⁾, das mit dem nämlichen Reagens eine intensiv grüne Farbe gibt, — des Morphins⁵⁾, das zunächst bei der Lösung in der molybdänhaltigen Schwefelsäure eine violettrote Färbung liefert, die hierauf allmählich über Blau in Grün, Braungrün und Gelb übergeht und nach 24 Stunden eine blauviolette Nuance angenommen hat, — des Kodeins⁶⁾, das in Berührung mit dem Reagens sich mit gelber Farbe löst, die über Schmutzgrün in ein dunkles Blau übergeht, das nach längerem Stehen wiederum einem gelben Ton Platz macht, — des Thebains⁷⁾, das mit roter Farbe⁸⁾ in Lösung geht, — des

¹⁾ Findet man daher bei viel Chrom kein Zink im Filtrat, so muß in besonderer Weise auf Zink geprüft werden (siehe darüber de Koninck, loc. cit. vorige Fußnote, Bd 1, 1904, S. 559).

²⁾ Die Schwefelsäure enthält im Kubikzentimeter 1 mg Natriummolybdat (Classen, Handb. d. anal. Chem., 6. Aufl., Stuttgart 1906, S. 280).

³⁾ Beckurts, Anal. Chem. f. Apotheker, 2. Aufl., Stuttgart 1908, S. 84.

⁴⁾ Beckurts, loc. cit. vorige Fußnote, S. 78.

⁵⁾ Classen, Handb. d. anal. Chem., 6. Aufl., Stuttgart 1906, S. 280.

⁶⁾ Classen, loc. cit. vorige Fußnote, S. 268, Beckurts, loc. cit. vorletzte Fußnote, S. 82.

⁷⁾ Classen, loc. cit. vorletzte Fußnote, S. 264.

⁸⁾ Zuerst ist die Farbe der Lösung blutrot, nach und nach geht sie in Gelbrot über.

Papaverins¹⁾, welches sich bei Zusatz des Fröhdeschen Reagens zu seiner schwefelsauren Lösung erst violettrot, dann blau und gelb färbt und schließlich farblos wird, — des Narkotins²⁾, das sich in der molybdänsäurehaltigen Schwefelsäure erst grün löst und dann rasch über Braungrün und Gelb in Rötlichgelb übergehende Nuancen³⁾ zeigt, — des Veratrin⁴⁾, dessen schwefelsaure Lösung durch Fröhdes Reagens erst gelb, dann kirschrot gefärbt wird, — und endlich des Thymols⁵⁾, welches sich unter den nämlichen Bedingungen wie die eben besprochenen Alkaloide im ersten Moment schön violett, dann rasch dunkelgrau und grünlich färbt. Nach Bocavescio⁶⁾ liegt in der soeben besprochenen Farbenreaktion ein charakteristisches Erkennungsmittel für Hydroxylgruppen vor. Dieselbe dokumentiert sich in Form eines blavioletten Ringes, wenn man die Alkohol- oder Phenollösung mit dem Molybdän-Schwefelsäuregemisch⁷⁾ überschichtet⁸⁾. Besteht diese Annahme zu Recht bzw. kommt derselben allgemeine Gültigkeit zu, so würde bei der den angegebenen Alkaloidreaktionen durchaus an die Seite zu stellenden Farbenreaktion, welche Serger⁹⁾ zur Bewertung der Speisefette und Öle herangezogen hat, der verseifte Anteil derselben als Träger der (Lipochrom-) Reaktion zu betrachten sein. Diese letztere, welche bei sämtlichen Pflanzenölen positiv ausfällt, wird in der Weise ausgeführt, daß man 5 ccm des zu prüfenden Öls oder verflüssigten Fettes mit 10 ccm Aether in einem mit Glasstopfen versehenen Reagenzglas durch Umschwenken in Lösung bringt und die Lösung hierauf mit 1 ccm des frisch bereiteten Molybdänreagens¹⁰⁾ unterschichtet und ganz kurze Zeit durch-

¹⁾ Classen, loc. cit. vorige Seite, Fußnote 5, S. 265.

²⁾ Classen, loc. cit. vorige Seite, Fußnote 5, S. 266.

³⁾ Beckurts, loc. cit. vorige Seite, Fußnote 3, S. 86, gibt an, daß die grüne Nuance bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, beim Erwärmen rascher in Kirschrot übergeht, wenn in 1 ccm der Säure 0,01 g molybdänsaures Natrium enthalten ist

⁴⁾ Classen, loc. cit. vorige Seite, Fußnote 5, S. 274.

⁵⁾ Beckurts, loc. cit. vorige Seite, Fußnote 3, S. 95.

⁶⁾ Bocavescio, Buletinul assoc. Farm. di România (1908) 197; Pharm Zentralb 45 (1904) 574.

⁷⁾ Bocavescio empfiehlt 15 g Molybdänsäure in 100 g konzentrierter Schwefelsäure

⁸⁾ Bei mehrwertigen Alkoholen, Weinsäure, Zitronensäure, und komplizierter gebauten Substanzen, wie Morphin, kann die Reaktion erst nach einiger Zeit beobachtet werden.

⁹⁾ Serger, Chem.-Ztg. 35 (1911) 581; siehe daselbst auch Literatur.

¹⁰⁾ Die Herstellung erfolgt in der Weise, daß 0,1 g möglichst fein ge-

schüttelt. Die untere Schicht zeigt dann, wenn nicht weniger als etwa 2% von farbgebendem Material zugegen sind, eine sich allmählich vertiefende Färbung, die bei Olivenöl grasgrün, bei Sesamöl dunkelgrünblau, bei Erdnußöl blau, bei Baumwollsamensöl dunkelblau, bei Kokosfett und Schmalz gelb ausfällt, während die Lösung, wenn Rindertalg vorliegt, weiß aussieht und bei Schweineschmalz und Talg überhaupt keine Reaktion zu beobachten ist.

Auf dem nämlichen Prinzip der oxydativen Zerstörung organischer Substanzen durch konzentrierte Schwefelsäure in Gegenwart von Molybdänsäure beruht auch eine Methode zum Nachweis des Atropins¹⁾. Im Gegensatz zu den im vorigen genannten Reaktionen ist es jedoch nicht die Farbe des entstehenden Produktes, sondern der bittermandelölarartige Geruch, der zur Erkennung des Atropins dient, wenn man dasselbe zum erhitzten Reagens²⁾ hinzufügt.

Die analytische Anwendung der Vanadinkatalyse.

Dem Molybdän völlig analog vermag auch das Vanadin in schwefelsaurer Lösung charakteristische Farbenreaktionen mit Alkaloiden zu geben, und das beim Molybdän über diese Reaktionen und ihre mögliche katalytische Natur Gesagte besitzt daher auch für das Vanadin Gültigkeit. So löst sich das Hydrastin³⁾ in Vanadinschwefelsäure mit ziegelroter, allmählich in Violett übergehender Färbung, Morphm⁴⁾ gibt mit dem nämlichen Reagens eine erst rotviolette, dann blauviolett werdende Nuance; Narkotin⁵⁾ wird erst zinnoberrot, dann allmählich kirschrot; Strychnin⁶⁾ gibt mit einer Lösung von vanadinsaurem Ammon in Schwefelsäure (Mandelins Reagens) die folgenden Färbungen: Violettblau, Blauviolett und Zinnoberrot und beim Verdünnen mit Wasser Rosa, und Pilokarpin⁷⁾ wird in sehr verdünnter Lösung mit dem nämlichen Reagens erst goldgelb, dann

pulvertes Natriummolybdat 2 Minuten mit 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure geschüttelt wird, wozu man das Gemisch während 5 Minuten sich selbst ubelaßt

¹⁾ Classen, Handb. d. anal. Chem., 6. Aufl., Stuttgart 1906, S. 276.

²⁾ Das Reagens wird durch wenige Tropfen konzentrierter Schwefelsäure, denen einige kleine Ammoniummolybdatkristalle zugesetzt werden, repräsentiert.

³⁾ Beckurts, Anal. Chem. f. Apotheker, Stuttgart 1908, S. 84.

⁴⁾ Beckurts, loc. cit. vorige Fußnote, S. 85.

⁵⁾ Beckurts, loc. cit. vorletzte Fußnote, S. 86.

⁶⁾ Beckurts, loc. cit. Fußnote 3, diese Seite, S. 88, 230.

⁷⁾ Barral, Journ. Pharm. Chim. [6] 19 (1904) 188.

allmählich hellgrün und zuletzt dauernd blaßblau. Auch Phenazetin läßt sich nach Barral¹⁾ durch Mandelins Reagens nachweisen, indem Phenazetinlösungen, mit dem letzteren versetzt, eine olivgrüne Färbung annehmen, die beim Erwärmen über Braun in Schwarz übergeht

Wolfram als Induktor von Fällungsreaktionen.

Die gegenseitige Beeinflussung der kolloidalen Molybdän- und Wolframsäure bildet den Gegenstand einer interessanten Arbeit von Lothar Wöhler und Engels²⁾ Die „neue Kolloiderscheinung der Analyse“, um die es sich dabei handelt, besteht in der Mitfällung der Molybdänsäure mit der durch Altern ausflockenden Wolframsäure, ohne deren Gegenwart Molybdänsäure ein stabiles Hydrosol bildet. Diese Mitfällung bringt es mit sich, daß die Wolframsäure des Handels immer mit der Kolloidverbindung zwischen dieser letzteren und der Molybdänsäure verunreinigt ist.

Die analytische Anwendung der Katalyse seltener Erden.

Die Cerkatalyse.

Wie die beiden letztgenannten Metalle, so ist auch das Cer zur Erzeugung von typischen Farbenreaktionen verwendbar, wenn man sein Dioxyd³⁾ mit der schwefelsauren Lösung von Alkaloiden zusammenbringt, und das dort über die eventuelle Zugehörigkeit dieser Reaktionen zur Katalyse Gesagte gilt daher auch hier. Mit Veratrin⁴⁾ erhält man auf diese Weise eine rötlichbraune Färbung; Piperinsäure⁵⁾, welche sich für sich allein blutrot in konzentrierter Schwefelsäure auflöst (Sonnenschein), gibt nach Zusatz von Cerdioxyd eine dunkelbraune bis schwarze Nuance; Strychnin⁶⁾ liefert mit dem nämlichen Reagens nach Sonnenschein eine blaue Lösung,

¹⁾ Barral, Pharm Zentralh. 45 (1904) 406

²⁾ Lothar Wöhler u. Engels, Zeitschr. f. Elektrochem. 16 (1910) 698

³⁾ Das Cerdioxyd kann folgendermaßen dargestellt werden. Man suspendiert frisch gefälltes $\text{Ce}(\text{OH})_3$ in Kalilauge und leitet Chlor so lange in die Flüssigkeit ein, bis die Oxydation des weißen Hydroxyds zu dem braungelben Dioxyd vollendet ist. Das Cerdioxyd wird abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet (Classen, loc. cit. vorige Seite, Fußnote 1, S. 289).

⁴⁾ Classen, loc. cit. vorige Seite, Fußnote 1, S. 274.

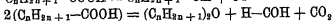
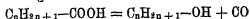
⁵⁾ Classen, loc. cit. vorige Seite, Fußnote 1, S. 277

⁶⁾ Classen, loc. cit. vorige Seite, Fußnote 1, S. 267.

die allmählich über Violett einen bleibenden kirschroten Ton annimmt¹⁾; und Bruzin²⁾ gibt unter den gleichen Verhältnissen eine orangegelbe, nach und nach hellgelb werdende Flüssigkeit.

Die Thoriumkatalyse.

Der für die analytische Chemie so wichtige Esterifizierungsvorgang zwischen Fettsäuren und Alkoholen vollzieht sich nicht allein unter dem katalytischen Einfluß von Säuren, sondern auch unter der katalytischen Einwirkung des Thoriumoxyds, das sich auch unter der brauchbarer Katalysator für die Ketonbildung³⁾ aus Säuren, die Bildung von Säureanhydriden aus den Estern zweibasischer Säuren⁴⁾ und die Zersetzung der Fettsäureester nach einer der beiden Gleichungen⁵⁾:



erwiesen hat. Mailhe⁶⁾ hat mit Hilfe des Thoriumoxyds Ester wie auch Aether gewonnen⁷⁾, so z. B.:

¹⁾ Beckurts, loc. cit. S. 518, Fußnote 3, S. 88, gibt an, daß bei Zusatz von Ceroxyduloxyd zu der schwefelsauren Strychninlösung eine beständige Blaufärbung erzeugt wird.

²⁾ Glasse, loc. cit. S. 518, Fußnote 1, S. 269.

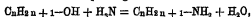
³⁾ Senderens, Compt. rend. 152 (1911) 884, hat so z. B. aus Phenyllessigsäure und Phenylpropionsäure durch Erhitzen mit einer Fettsäure bei 460° die entsprechenden Ketone gewonnen. Siehe ferner Sabatier u. Mailhe, Bull. Soc. Chim. Paris [4] 13 (1913) 320; Compt. rend. 156 (1913) 1788.

⁴⁾ Sabatier u. Mailhe, Bull. Soc. Chim. Paris [4] 11 (1912) 369; vgl. auch Senderens, Ebenda [4] 5 (1909) 482.

⁵⁾ Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. 154 (1912) 49; siehe ferner Dieselben, Ebenda 152 (1912) 689, 154 (1912) 175.

⁶⁾ Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. 151 (1910) 359, Mailhe, siehe auch die Referate aus den Compt. rend., Chem.-Ztg. 35 (1911) 485; Chem. Zentralbl. 1909 II, 506, 1910 I, 1921, II, 1049, 1292, 1911 I, 981, 1196, 1810.

⁷⁾ Ueber die bei der Aetherbildung unter dem Einfluß des Thoridoxys sich vollziehende Ueberführung des Phenols in Thiophenol durch Schwefelwasserstoff siehe Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. 150 (1910) 1920, und die analoge Bildung anderer Thiole: Dieselben, Ebenda 150 (1910) 1917; Bull. Soc. Chim. Paris [4] 11 (1912) 99. Ueber die ähnliche, aber viel geringere Wirksamkeit anderer Metalloxyde siehe Dieselben, Compt. rend. 150 (1910) 1569. In principiell gleicher Weise bilden sich aus Alkoholen und Ammoniak oder Aminen in Gegenwart des Thoridoxys die entsprechenden primären und sekundären, auch tertiären Amine unter Wasserabspaltung:



während sich ohne Gegenwart von Ammoniak Äthylenkohlenwasserstoff bildet [siehe

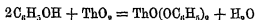
Aethyl-m-kresylat $\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—O—C}_2\text{H}_5$,

Aethyl-o-kresylat $\text{CH}_3\text{—C}_6\text{H}_4\text{—O—C}_2\text{H}_5$,

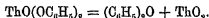
α -Naphtolat $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{—OC}_2\text{H}_5$.

Dem Thoroxyd bedeutend überlegen ist hier wie bei einigen anderen Reaktionen ¹⁾ das Titandioxyd, da dasselbe, wie Sabatier und Mailhe ²⁾ bei der Esterifizierung der Ameisensäure fanden, schon bei 150° esterifizierend zu wirken vermag, während das Thorumoxyd für denselben Effekt weit höhere Hitzegrade (bis 400°) benötigt ³⁾.

Der Mechanismus der Reaktion dürfte der nämliche sein wie derjenige, welcher sich bei der Bildung des Diphenyloxyds abspielt, wo sich die Zwischenverbindung mit dem Metalloxyd, die sich nach der Gleichung:



bildet, sofort unter Regeneration des Metalloxyds weiter umsetzt ⁴⁾:



Die analytische Anwendung der Wismutkatalyse.

Zu erwähnen ist hier außer der schon im Abschnitt Kobaltkatalysen (S. 498) erwähnten Anwendung als verbrennungsbeschleunigendes Agens eine von Tresh ⁵⁾ empfohlene Reaktion. Gibt man nämlich Jodkalium zu einer etwas freie Säure enthaltenden Lösung, so entsteht in Gegenwart von Wismut sofort eine orange Färbung. In einer Verdünnung von $\frac{1}{10000}$ ist der durch Wismut hervorgerufene Farbenton noch ausgesprochen orange, bei $\frac{1}{100000}$ hellorange, und bei $\frac{1}{1000000}$ gelb. Wie Tresh angibt, stören Blei und Quecksilber den Wismutnachweis nicht, da die gebildeten gefärbten Niederschläge im Ueberschuß des Fällungsmittels farblos in Lösung gehen.

Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. 146 (1908) 1376, 147 (1909) 16, 106, 148 (1909) 898, 1784, 153 (1911) 160, 1204; Bull. Soc. Chim. Paris [4] 1 (1907) 107, 841, 524, 778; Ann. Chim. Phys. [8] 20 (1910) 289, 841.

¹⁾ Z. B. bei der Aldehydbildung aus der betreffenden höheren Fettsäure und Ameisensäure [Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. 154 (1912) 561].

²⁾ Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. 152 (1911) 358, 1044.

³⁾ Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. 152 (1911) 494; Sabatier, La Catalyse en chimie org., 1918, S. 204.

⁴⁾ Sabatier u. Mailhe, Compt. rend. 150 (1910) 823, 151 (1910) 492, 152 (1911) 1044, 155 (1912) 260, Sabatier, loc. cit. vorige Fußnote, S. 204.

⁵⁾ Tresh, Pharm. Journ. Transact. (1880) 641; Zeitschr. d. Allg. Oesterr. Apothekervereins 18 (1880) 261.

Die analytische Anwendung der Zinnkatalyse.

Das Metallpaar, gebildet aus mit Zinn¹⁾ umwickeltem Golddraht, ist durch van den Broek²⁾ zur Untersuchung angesäuerter Flüssigkeiten auf Quecksilberspuren mit Erfolg benutzt worden, und gegenüber den gegenteiligen Angaben von Schneider³⁾ hat er die mit Hilfe der „Smithsonschen Kette“ erhaltenen günstigen Resultate betont.

Zinn als Induktor von Fällungsreaktionen

Stannisulfid bewirkt bei seiner Bildung⁴⁾ in eisenreichen Lösungen die Mitfällung von Eisensulfür, das eine gräuliche Verfärbung des Niederschlages bedingt⁵⁾.

Die analytische Anwendung der Zinkkatalyse.

Zink als Induktor von Lösungsreaktionen.

Wichtiger als die direkten Hydrierungen und Spaltungen, die sich unter dem Einfluß des Zinks nicht selten in ähnlicher Weise zu vollziehen vermögen, wie unter der Einwirkung von Nickel, Kobalt, Kupfer oder Eisen⁶⁾, sind für den Analytiker die Lösungsbegünstigungen, bei welchen das Zink eine aktive oder passive Rolle spielt. Schon im *allgemeinen Teil* (S. 446) war davon die Rede, daß Leeds⁷⁾ mit Hilfe des Kupfer-Zinkpaares die Salpetersäure durch Reduktion zu Ammoniak bestimmte, und daß nach Thorpe und Eccles⁸⁾ Chlorate

¹⁾ Statt des Zinns kann auch zu demselben Zweck Zink in analoger Anordnung (Knäuel von Zinkdraht und Golddraht oder ein mit Zinkdraht umwickelter goldener Ring) angewandt werden. Das Quecksilber scheidet sich auf dem Gold ab (Accum, A practical Treatise on chemical Tests, 2. Aufl., 1818, S. 308); de Koninck, loc. cit. vorletzte Fußnote, Bd. 2, 1904, S. 75, gibt dieses Verfahren als sehr empfindlichen Quecksilbernachweis an.

²⁾ van den Broek, Nederlandsche Lancet [ser. 3] 3 (1858/54) 159; Journ. f. prakt. Chem. 86 (1862) 245.

³⁾ Schneider, Ber. d. Wiener Akad. 40 (1860) 239.

⁴⁾ Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine Stannilösung.

⁵⁾ de Koninck, loc. cit. S. 514, Fußnote 2, Bd. 2, 1904, S. 147.

⁶⁾ So werden Säureanhydride nach Mailhe, Bull. Soc. Chim. Paris [4] 5 (1909) 814, unter Bildung von Aldehyden, Ketonen, Kohlensäure und Wasserstoff zerlegt.

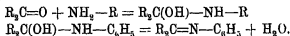
⁷⁾ Leeds, Zeitschr. f. anal. Chem. 17 (1878) 382.

⁸⁾ Thorpe u. Eccles, Journ. Chem. Soc. London [N. F.] 14 (1876) 856.

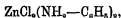
und Perchlorate eine Reduktion zu Chlorkalium durch das nämliche Agens erfahren. Ferner sind bei einzelnen der im vorhergehenden besprochenen Metalle, insbesondere dem Kupfer und Quecksilber, die Aktivierungen, bei denen Zink mitbeteiligt ist, besprochen worden, so daß es sich erübrigt, an dieser Stelle nochmals auf dieselben einzugehen.

Die Chlorzinkkondensationen.

Die große Zahl von Kondensationen, deren Zustandekommen an die Gegenwart von Chlorzink gebunden ist, läßt vermuten, daß in diesem so entwicklungsfähigen Gebiet der Analytiker nicht leer ausgehen wird, wenngleich zur Stunde noch die analytischen Konsequenzen kaum gezogen sind, so daß an dieser Stelle nur einiges über die Theorie dieser wichtigen Reaktionen gesagt werden mag, in der Voraussetzung, daß die unter dem Einfluß des Chlorzinks sich vollziehende Bildung charakteristischer Reaktionsprodukte, wie Farbstoffe, intensiv riechende Körper, z. B. die im folgenden erwähnten Indolderivate, zum Nachweis der sich umwandelnden Stoffe benutzt werden kann. Die erste Frage ist, in welchem Umfang Chlorzinkkondensationen als Katalysen zu betrachten sind. Die Frage ist heute noch eine offene, doch erscheint es nach den schönen Arbeiten Reddellien¹⁾ immerhin wahrscheinlich, daß die Wirkung des Chlorzinks in zahlreichen Fällen katalytischer Natur ist. Hierher gehören vor allem die Kondensationen zwischen Ketonen und Ammen, die sich in zwei aufeinanderfolgenden Stadien, einer Additions- und einer Kondensationsphase abspielen²⁾:



Die erste Phase ist die durch das Chlorzink beeinflusste. Es steht also die Wirkung in keinem sichtbaren unmittelbaren Zusammenhang mit den wasserabspaltenden Eigenschaften des Chlorzinks. Vielmehr greift in den Reaktionsverlauf eine nicht hygroskopische Additionsverbindung zwischen dem Chlorzink und dem Amin als Katalysator ein. Kommt die Zinkchloridaminverbindung, z. B.:



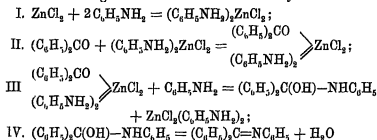
aus irgend einem Grunde nicht zustande, so bleibt auch die Katalyse aus. Man wird daher vielleicht in all den Fällen, wo eines der Re-

¹⁾ Reddellien, Ber. d. chem. Ges. 42 (1909) 4759, 43 (1910) 2476

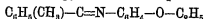
²⁾ Dimroth u. Zoppitz, Ber. d. chem. Ges. 35 (1902) 984.

agenzien mit Chlorzink eine Additionsverbindung liefert, eine katalytische Wirkung ins Auge fassen dürfen

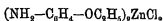
In einer späteren Arbeit hat Reddelien¹⁾ die Wirkung des Chlorzinks als Aminüberträger bei der Kondensation von Ketonen und Aminen durch folgende Reaktionsfolge dargestellt, bei der I. und II. momentan, III. und IV. sehr rasch verlaufen, so daß die kinetischen Voraussetzungen der Zwischenreaktionskatalyse erfüllt sind:



Sowohl die Aminkomponente, wie die Ketonkomponente, wie der Katalysator sind variierbar. So konnte Reddelien die sonst nur mit Schwierigkeiten durchführbare Kondensation des Azetophenons mit Phenetidin zu dem antipyretischen Azetophenonphenetidid²⁾:



dadurch glatt bewerkstelligen, daß er die beiden Komponenten mit dem katalysierenden Phenetidin-Zinkchlorid:

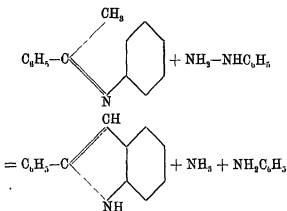


zusammenbrachte³⁾; so gelang es dem nämlichen Forscher, mit dem Phenylhydrazinchlorzink als katalysierendem Agens die Hydrazonebildung zwischen Phenylhydrazin und Ketonen, z. B. Benzophenon, zu beschleunigen und durch Einwirkung des nämlichen Katalysators auf Azetophenonanil 2-Phenylindol, gemäß der Gleichung:

¹⁾ Reddelien, Ann. d. Chem. 388 (1912) 165

²⁾ Valentiner u. Schwarz, D.R.P. Nr. 87897; Ber. d. chem. Ges., Ref. 29 (1896) 744; D.R.P. Nr. 98840; Chem. Zentralbl. 1898 II, 1189.

³⁾ Chlorzink allein liefert dagegen viel Schmier und außerdem kommt es, wenn das Chlorzink Salzsäure enthält, zur Bildung des salzsauren Phenetidins, welches seinerseits als Katalysator einer konkurrierenden Reaktion fungiert, indem sich unter seinem Einfluß große Mengen Triphenylbenzol aus dem Azetophenon bilden. Nach Reddelien würde es die Enolform des Azetophenons und verwandter Körper sein, welche dieser eigenartigen Katalyse verfällt, bei der nach dem Typus des salzsauren Anilins (das sich ja auch bei der Umlagerung des Diazoamidobenzols in Amidoazobenzol als Katalysator bewährt) gebaute Aminchlorhydrate als Reaktionsbeschleuniger tätig sind



darzustellen, in welchem letzterem Fall die katalytische Wirkung des Chlorzinks auf eine Ammoniakabspaltung hinausläuft; so vermochte Reddelien Benzophenon und Amlin statt mit Anilinzinkchlorid mit Zinkchloridammoniak:



Chlorzinktoluidin:



usw. mit demselben Effekt zu kondensieren, und endlich ließen sich alle die erwähnten Kondensationen auch mit einigen anderen Zinksalzen (Brom-, Jod- oder Rhodanchlorzink)¹⁾ sowie in geringerem Maße mit Kadmiumsalsen²⁾, den Chlorturen des Mangans, Kobalts, Nickels (sehr schwach), Aluminiumchlorid und Kupferchlorid bewerkstelligen.

Die analytische Anwendung der Barium-, Kalzium-, Kadmium-, Magnesium- und Aluminiumkatalysen.

Eine katalytische Wirkung auf die Oxydation des Chromoxyds durch Glühen an der Luft vermag das Bariumoxyd auszuüben³⁾; Dieser Einfluß wird bei der Bestimmung des Bariums als Bariumchromat benutzt, um den Fehler, der durch eine geringe Reduktion des Bariumchromates bedingt wird, auszuschalten⁴⁾. Die Reoxydation des Barium-

¹⁾ Fluorid, Zyanid, Nitrat, Sulfat und Azetat des Zinks katalysieren nicht

²⁾ Mit steigendem Molekulargewicht nimmt die Tendenz der Kadmiumhalogenide zur Komplexbildung zu und dementsprechend auch ihre katalytische Fähigkeit.

³⁾ de Koninck, Lehrb. d. qual. u. quant. chem. Analyse, Bd. 1, 1904, S. 889

⁴⁾ Man erkennt die stattgefunden Reduktion an der Grünfärbung, welche einzelne Teile des Niederschlages annehmen.

chromatniederschlag gelingt vollständig, wenn man denselben anhaltend bei Luftzutritt glüht¹⁾).

Störend wirkt dagegen das Barium in all den Fällen, wo es bei analytischen Operationen als Induktor von Fällungsreaktionen fungiert. So wird bei der Fällung des Bariums mittels Schwefelsäure durch das ausfallende Bariumsulfat Kalziumsulfat mitgerissen²⁾. Eine ganz analoge Mitfällung bedingt es ferner, daß Bariumsulfat aus eisenchloridhaltigen Lösungen mit Eisen verunreinigt ausfällt³⁾. Auch darf eine Sulfatlösung, die mittels Bariumsalzen bestimmt werden soll, keine Nitrate oder Chlorate enthalten, da wegen der Mitfällung der fremden Substanzen zuviel Sulfat gefunden würde⁴⁾.

J. Johnston und Adams⁵⁾ haben neuerdings wieder die große Bedeutung hervorgehoben, welche die Konzentration der in der Lösung vorhandenen Salzsäure und der Metallchloride, die Art der Fällung und das zwischen Fällung und Filtration verstreichende Zeitintervall für die Inklusionserscheinungen bei der Fällung des Bariumsulfats besitzt.

Das Kalzium vermag ebenfalls einen fällungsbegünstigenden Einfluß zu entfalten. Während beim Digerieren einer neutralen Manganchloridlösung mit überschüssigem Alkalioxalat kein Manganoxalat ausfällt⁶⁾, vermag dasselbe bei Zusatz von Kalziumchlorid glatt mit dem sich ausscheidenden Kalziumoxalat auszufallen⁷⁾.

¹⁾ Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem 29 (1890) 421.

²⁾ Andererseits bleibt etwas Barium in der sauren Flüssigkeit gelöst und diese beiden Fehler können sich nach de Koninck, loc. cit. vorige Seite, Fußnote 3, Bd 1, 1904, S. 402, kompensieren, wenn nicht das eine Metall stark vorherrscht.

³⁾ Da sich das Eisen durch Auswaschen mit heißer, verdünnter Salzsäure nicht aus dem Niederschlag entfernen läßt, so mußten Mittel ausfindig gemacht werden, welche die Mitfällung des Eisens verhindern. Es gelingt dies nach verschiedenen Verfahren. Man kann das Eisen vor der Schwefelsäurebestimmung mit Ammoniak bei 70–80° ausfällen oder man führt es durch Zusatz einer organischen Säure in eine komplexe Verbindung über, aus der das Eisen nicht ausgefällt werden kann, oder endlich man reduziert das Eisenchlorid durch Natriumhypophosphit oder granuliertes Zink zu dem nicht fällbaren Chlorür. Nach de Koninck, loc. cit. vorige Fußnote, Bd. 2, 1904, S. 468, ist das von Johnson, Chem. News 70 (1894) 212, empfohlene Natriumphosphit ungeeignet, weil es sulfathaltig ist.

⁴⁾ de Koninck, loc. cit. vorige Fußnote, Bd. 2, 1904, S. 451.

⁵⁾ Johnston u. Adams, Journ. Amer. Chem. Soc. 33 (1911) 829.

⁶⁾ Eine Ausfällung findet nur nach reichlichem Zusatz von Essigsäure und Alkohol statt.

⁷⁾ Meineke, Zeitschr. f. angew. Chem 1 (1888) 252.

Kadmium und zwar in Form seines Chlorides wird benutzt, um die Reduktion des Eisenchlorids zu Eisenchlorür durch granuliertes Zink zu beschleunigen¹⁾, eine Reduktion, die analytisch in Betracht kommt, um die soeben erwähnte Mitfällung des Eisens durch Bariumsulfat zu umgehen²⁾.

Wie das Barium so besitzt auch das Kadmium mitfallende Eigenschaften und zwar insbesondere gegenüber Alkalisalzen. Die Wirkung hängt sowohl von der Natur des Kadmiumsalzes³⁾ wie von der Natur des Alkalisalzes ab. Da das Kadmiumkarbonat leichter Natriumsalze als Kaliumsalze mitreißt, so zieht man bei der Ausfällung des Kadmiums das Kaliumkarbonat dem Natriumkarbonat vor⁴⁾.

Als Kadmiumkatalyse kann man, gemäß den Ausführungen im Kapitel: „Physikalische Faktoren in der Katalyse“ (*allgemeiner Teil*), auch den Einfluß des Kadmiums⁵⁾ bei dem gewöhnlichen Antimonnachweis⁶⁾ betrachten.

Die induzierende Wirkung des Magnesiums macht sich geltend in der Tendenz des Ammonium-Magnesiumphosphatniederschlags, Magnesiumsalze, besonders Magnesiumsulfat mitzureißen⁷⁾. Auch Kalzium⁸⁾ fällt, außer Magnesiumhydrat, mit dem Tripelphosphat aus bei der dicken Ausfällung der Phosphorsäure aus der Ammonizitratlösung durch viel überschüssige Magnesiamixtur⁹⁾. Sind außerdem

¹⁾ de Koninck, Bull. Assoc. belge des Chim. 15 (1901) 158.

²⁾ Sobald die Beendigung der Reduktion an dem Verschwinden der gelben Farbe erkannt werden kann, wird filtriert und die Schwefelsäure in gewöhnlicher Weise im Filtrat bestimmt. Das Verfahren bewahrt sich auch dann, wenn es sich um die Bestimmung von sehr geringen Schwefelsäurequantitäten neben viel Eisen handelt. Es eignet sich also vor allem zur Analyse von Eisenerzen, Schwefelkiesen, Roheisen usw. (de Koninck, loc. cit. S. 525, Fußnote 3, Bd. 2, 1904, S. 468).

³⁾ Follenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 13 (1874) 272, 411.

⁴⁾ de Koninck, loc. cit. vorletzte Fußnote, Bd. 2, 1904, S. 6.

⁵⁾ In gleicher Weise wirkt das Zink.

⁶⁾ Fleitmann, Ann. Chem. 77 (1851) 126; Fiesenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 1 (1862) 444.

⁷⁾ Nach de Koninck, loc. cit. S. 525, Fußnote 3, Bd. 2, 1904, S. 544, läßt sich dieser Uebelstand vermeiden, indem man bei Bereitung der Magnesiamischung nur das Chlorid verwendet und das Reagens unter Umrühren tropfenweise zusetzt.

⁸⁾ Reitmair, Zeitschr. f. angew. Chem. 2 (1889) 702.

⁹⁾ Nach Reitmair, Zeitschr. f. angew. Chem. 3 (1890) 196, kommt das Mitreißen von Magnesiumhydrat bei der Fällung der phosphorsauren Ammonmagnesia nicht allein der „Zitratfällung“ zu, sondern es findet sich auch in dem Magnesiumammoniumphosphatniederschlag, der aus Lösungen ausgefallen ist, die frei von organischen Salzen sind. Die Quantität des mitgefällten Magnesiumhydroxyds schwankt mit den Fällungsbedingungen und kann durch die Gegen-

Eisenoxyd¹⁾ oder Tonerde zugegen, so gelangen auch sie in den Niederschlag hinein²⁾).

Auch anderartige Magnesiuminduktionen sind beobachtet worden. So hat Hauser³⁾ kürzlich auf sauerstoffübertragende Wirkungen des Magnesiumions aufmerksam gemacht. Nicht nur vermag dieses letztere die Rostgeschwindigkeit des Eisens zu erhöhen⁴⁾ und damit die starke Einwirkung des Meerwassers auf Eisen mindestens zum Teil zu vermitteln, sondern es unterliegen nach Hauser ganz allgemein alle unter Sauerstoffaufnahme oder -abgabe sich vollziehenden Reaktionen der Magnesiumionkatalyse⁵⁾. Für den Analytiker gewahrt es besonderes Interesse, daß die Oxydation der Salzsäure, wie auch der Chloride durch Permanganat in hohem Grade durch die Beeinflussung von seiten des Magnesiumions betroffen wird und Hauser zieht sogar die Parallele zu der wenigstens dem äußeren Anschein⁶⁾ nach analogen Wirkung des Manganions⁷⁾.

Endlich vermag auch das Aluminium⁸⁾ bei seiner Fällung durch Ammoniak gleichzeitig anwesende Metalle aus der Kalium- und Barium-

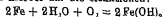
wart von viel Chlorammonium, durch die Anwendung von Chlormagnesium, durch langsame Fällung und durch Bewegen der Flüssigkeit auf einen sehr geringen Betrag herabgedrückt werden. Eine Vermehrung des Ammoniakgehaltes zur Verhinderung des Ausfallens des Magnesiumhydroxyds ist nicht zulässig, da dies eine vermehrte Fällung anderer Oxyde, z. B. Manganoxyd, zur Folge hätte

¹⁾ Das Eisenoxyd kann nicht einmal durch wiederholte Fällung eliminiert werden.

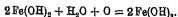
²⁾ Reitmaier, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 2 (1889) 702.

³⁾ Hauser, *Chem.-Ztg.* 37 (1913) 58.

⁴⁾ Es handelt sich hierbei um die Reaktionen:



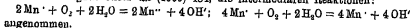
und:



⁵⁾ Immerhin geht dem Magnesium nach Schade, Die elektrokatalytische Kraft der Metalle, Leipzig 1904, S. 5, die Fähigkeit, die Bläuung der Guajak-tinktur gleich vielen anderen Metallen zu veranlassen, ab.

⁶⁾ Eine innere Wesensverwandtschaft ist wenigstens vom philogenetischen Standpunkt sehr wohl möglich, wenn man die nahen Beziehungen der Mangan und Eisen führenden natürlichen oxydativen Prinzipie einerseits und andererseits die enge Verwandtschaft dieser letzteren mit dem magnesiumhaltigen Chlorophyll, siehe Jost, *Pflanzenphysiologie* (Stuttgart 1906) S. 500, sowie die Arbeiten Willstätters über diesen Gegenstand, ins Auge faßt

⁷⁾ Zur Erklärung der Wirkung des letzteren haben Hauser u. Wirth, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 22 (1909) 484, die intermediären Reaktionen:



angenommen.

⁸⁾ de Koninck, *Lehrib. d. qual. u. quant. chem. Analyse*, Bd. 1, 1904, S. 481.

gruppe sowie Magnesium, wenn es in beträchtlichen Quantitäten zugegen ist, mitzureißen, und zwar haften diese Verunreinigungen an dem Aluminiumhydroxydniederschlag so fest, daß sie nicht durch Auswaschen, sondern nur durch wiederholte Fällung des in Säuren gelösten Niederschlages eliminiert werden können.

B. Negative Katalysen.

Die Zahl der bekannten negativen Katalysen, bei welchen Schwermetalle oder deren Verbindungen von Bedeutung sind, steht in keinem Verhältnis zu der Zahl der positiven Katalysen. An erster Stelle kommen in Betracht:

Die Hemmungen von katalytischen Oxydations-Reduktionsprozessen und deren analytische Anwendung.

Die Kenntnis einer der wenigen, auch analytisch wichtigen, hierhergehörigen Reaktionen verdanken wir Schönbein¹⁾. Es ist die im folgenden besprochene

Prüfung des Quecksilbers auf eine Verunreinigung mit Zinn und anderen leicht oxydierbaren Metallen Zinn, Blei usw. bedingen, wenn sie dem Quecksilber beigemengt sind, daß dasselbe gegenüber der Guajaktinktur ein verändertes Verhalten zeigt. Nach Schönbein besitzt man daher in der Guajaktinktur ein Mittel, um die Anwesenheit leicht oxydierbarer Metalle in Quecksilber zu erkennen. Während das vollkommen reine Quecksilber beim Schütteln mit Luft die Guajaktinktur sofort intensiv bläut, geht dem unreinen Quecksilber diese Fähigkeit mehr oder weniger ab, und die schon gebläute Tinktur kann sogar durch ein solches Quecksilber wieder entfärbt werden. Wie Schönbein schon in vollständiger Würdigung des zeitlichen Faktors bei dieser Katalyse hervorgehoben hat, kann man sogar quantitativ aus der Geschwindigkeit, mit der die Blaufärbung eintritt, auf den Grad der Verunreinigung des Quecksilbers schließen. Die Ursache der Verzögerung sieht Schönbein darin, daß die leicht oxydablen Metalle „mit dem erregten Sauerstoff, welcher die Ursache der blauen Färbung der Harzlosung ist, chemisch sich verbinden“.

Zu diesen Resultaten Schönbeins stehen in direktestem Gegensatz diejenigen, welche Schade²⁾ in unseren Tagen bei der näm-

¹⁾ Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 54 (1851) 73

²⁾ Schade, Die elektrokatalytische Kraft der Metalle, Leipzig 1904, S. 4 ff.

lichen Reaktion erhalten hat, allem Anschein nach ohne Kenntnis der erwähnten, — gleich so viel anderen mehr als nur historisches Interesse beanspruchenden alten Arbeiten, — in Vergessenheit geratenen Schönbeinschen Untersuchung. Schade fand nicht nur bei seinen Experimenten mit Guajak tinktur und Terpentinöl bzw. Wasserstoffperoxyd oder entsprechenden einfacheren Chromogenen, wie Guajakol und Naphthol, daß außer dem Quecksilber Platin, Gold, Silber, Blei, Eisen, Kupfer und Aluminium die Reaktion zu geben vermögen, sondern er zeigte, daß eine Beimischung von diesen fremden Metallen zum Quecksilber oder auch andere der erwähnten Metalle kombiniert eine viel raschere Bläuung der Guajak tinktur bewirken, als das reine Metall, und diese Verstärkung bildete geradezu den Ausgangspunkt der Schadeschen Theorie, daß die Sauerstoffübertragung auf einem Prozeß basieren könne, „der durch den abwechselnden Kontakt des Metalles mit den elektrisch differenten Flüssigkeitsteilchen der Mischung ausgelöst wird“. Diese Differenz der Angaben läßt sich wohl kaum anders deuten, als daß hier wie in so vielen anderen Fällen das gegenseitige Mengenverhältnis von Aktivator und aktivierter Substanz ausschlaggebend für den Effekt der Mischung ist. Geringe Mengen des Aktivators wirken im entgegengesetzten Sinn wie größere. Ist dies aber der Fall, dann erscheint die kontakt-elektrische Theorie Schades nicht gerade geeignet zur Erklärung des Phänomens, auch wenn man sich mit dem Gedanken einer Zerlegung der „katalytischen Kraft der Metalle in ihre elektrischen Komponenten“, die keine Erklärung, sondern eine Zurückführung der Katalyse auf etwas wenn möglich noch Rätselvolleres darstellt, befremden könnte. Auch der Beweis, den Schade für diese Theorie ins Feld führt, das schon von Volta ¹⁾ beobachtete, höchst interessante „Lippmannphänomen“, die Abflachung des in feuchtes Ozon ²⁾, ozonisiertes Terpentinöl oder Wasserstoffperoxyd eingebrachten Quecksilbertropfens ist nicht bindend; denn wenn auch die Veränderung durch Sauerstoffpolarisation zustande kommt, woran nicht zu zweifeln ist, wenn auch das Spiel elektrischer Kräfte bei dieser Veränderung nicht in Abrede gestellt werden kann, so ist damit noch nicht gesagt, daß die elektrischen Veränderungen das Primäre sind. Man gewinnt viel eher den Eindruck, daß der Erscheinung die chemische

¹⁾ Volta, Gaz chim. ital. 9 (1879) 521.

²⁾ Trockenes Ozon gibt mit Quecksilber und Silber kein Peroxyd, und gegenüber Platin, Palladium und Gold ist trockenes wie feuchtes Ozon wirkungslos.

Veränderung, die Ueberführung des blanken Metalls in Metallperoxyd zugrunde liegt. Aenderungen des elektrischen Zustands und der Oberflächenspannung, wie sie auch Bredig und seine Mitarbeiter¹⁾ bei ihrer klassischen Untersuchung über die pulsierende Katalyse des Wasserstoffperoxyds an Quecksilberoberflächen festgestellt haben, sind dann die natürlichen Folgeerscheinungen der chemischen Alteration, die auch in anderen Fällen bekanntlich als Quelle der Elektrizitätsentwicklung fungiert²⁾ und schließlich selbst den „kontaktelektrischen Kräften“ zugrunde liegt. Nichtsdestoweniger verdient das Experiment Schades mit dem Quecksilbertropfen die größte Beachtung. Vielleicht könnte es als eine mehr als nur äußere Analogie betrachtet werden, daß die nämlichen Veränderungen der Oberflächenspannung, die ein Quecksilbertropfen erleidet, auch der freibeweglichen Zelle eigentümlich sind. Wird derselben Sauerstoff entzogen oder wird durch Lösung eines als „Narkotikum“ bekannten Stoffes die Löslichkeit des Sauerstoffs in der Plasmahaut und damit das Permeierungsvermögen des letzteren herabgesetzt und hierdurch ein Zustand der Sauerstoffverarmung bei der Zelle herbeigeführt, so kugelt sie sich ab, geradeso wie das Quecksilber im reduzierten Zustand, während bei freiem Sauerstoffzutritt die Zellform länglich ist³⁾.

¹⁾ Bredig, Naturw. med. Verein Heidelberg [N. F.] 7 (1903) 405, 8 (1904) 165; Zeitschr. f. physik. Chem. 42 (1902) 601; Zeitschr. f. Elektrochem. 12 (1906) 581; Biochem. Zeitschr. 6 (1907) 283; v. Antropoff, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 77 (1908) 273; Weinmayr, Inaug.-Dissert., Heidelberg 1903; Wilke, Inaug.-Dissert., Heidelberg 1904; v. Antropoff, Inaug.-Dissert., Heidelberg 1907/08.

²⁾ Jedes galvanische Element und die Akkumulatoren bieten hierfür Beispiele. Ferner sind die Gasbatterien zu erwähnen. C. R. A. Wright u. Thompson, Proc. Royal Soc. London 46 (1890) 872, bedienten sich z. B. zur Elektrizitätsentwicklung einer Gasbatterie, die dadurch hergestellt wird, daß von zwei einander gegenüberstehenden mit Platinschwarz überzogenen porösen Tonplatten die eine mit Luft, die andere mit einem brennbaren Gasgemisch umgeben wird. Die Elektrizitätsentwicklung kommt dann durch die atmosphärische Oxydation der brennbaren Gase zustande. Ferner sei erwähnt, daß Brighenti [siehe seine Arbeit: „Katalyse und elektromotorische Kraft“, Real. Istit. veneto Scienza, lettere ed arti vom 29. Juli 1905, Ref. in Zeitschr. f. Elektrochem. 12 (1906) 843] in einer alkoholischen Alkohollösung, in der sich eine blanko Platinspitze und eine mit Platinschwarz überzogene Platte gegenüberstanden, eine elektromotorische Kraft, die als Folge der Sauerstoffaufnahme durch die katalytische Oxydation an der Elektrode auftritt, nachweisen konnte.

³⁾ Siehe Breslauer u. Woker, Zeitschr. f. allg. Physiol. 13 (1912) 285; Woker u. Weyland, Ebenda 16 (1914) 265; Weyland, Ebenda 16 (1914) 123, Inaug. Dissert., Bern 1914, S. 40.

Der Nachweis von Sublimatspuren. Ueber eine außerordentlich interessante negative Katalyse durch Quecksilberchlorid, welche dessen Entdeckung in den minimalsten Mengen gestattet, haben Kof und Haehn¹⁾ sowie Partheil²⁾ berichtet. Während bei der Reduktion einer Sublimatlösung zu Kalomel und metallischem Quecksilber durch Zinnchlorür eine unsichtbare Reaktionsstrahlung (Emanation) auftritt, die gleich den Röntgenstrahlen und den Strahlen radioaktiver Elemente die Bromsilberplatte schwärzt, wie dies Kof und Haehn gezeigt haben, vermag das Sublimat allein, wenn es in Wasser, Alkohol, Benzol oder Toluol gelöst ist, auf eine über dem Flüssigkeitsspiegel angebrachte Bromsilberplatte durch die aus der Lösung sich entwickelnden Dämpfe von Quecksilberchlorid einen gegenteiligen Einfluß auszuüben; d. h. sowohl die durch Licht, wie die durch Wasserstoffperoxyd bedingte Plattenveränderung wird durch den Einfluß des Sublimats verzögert, so daß sich die der Flüssigkeitsschicht ungeschützt gegenüberstehenden Partien der Platte nach der Entwicklung als weißer Fleck von den schwarzen durch ein Diaphragma vor dem Sublimateneinfluß geschützten Partien abheben. Diese eigenartige Katalyse erscheint geeignet, die minimalsten Spuren von freiem Sublimat³⁾ in einer der erwähnten Lösungen zu entdecken, da man beim Entwickeln noch ein Bild erhält, wenn bei 30 Minuten während der Expositionszeit und einem Abstand der Platte von 5 mm jeder Quadratcentimeter der Platte von 0,000000011 g Sublimat getroffen wird⁴⁾. Eine ähnliche, aber viel geringere Wirksamkeit besitzen nach den genannten Forschern die Dämpfe einer konzentrierten wäßrigen Lösung von arseniger Säure.

Die Hemmung der Oxydation saurer Arsenolösungen bei deren Titration mit Kaliumpermanganat. Die durch die Bildung von bräunlichen Manganlösungen verursachte Hemmungserscheinung ist es gewesen, die Lenßen⁵⁾ veranlaßt hat, die maßanalytische Bestimmung

¹⁾ Kof u. Haehn, Zeitschr. f. physik. Chem. 60 (1907) 367.

²⁾ Partheil, Vortrag, gehalten in der Abteilung für Pharmazie und Pharmakognosie sowie an der 79. Versammlung deutscher Naturforscher u. Aerzte, Chem.-Ztg. 31 (1907) 942.

³⁾ Durch Zugabe von so viel NaCl, als zur vollständigen Ueberführung des HgCl_2 in das Doppelsalz mit Chlornatrium erforderlich ist, wird der Platten-effekt des Sublimats völlig verhindert.

⁴⁾ Wie Partheil erwähnt, gelingt es z. B. noch in einem in der Vertiefung eines Objektträgers befindlichen Tropfen einer 0,01%igen Lösung das darin enthaltene HgCl_2 (0,000005 g) nachzuweisen. Durch Eindampfen, nicht aber durch einfache Destillation geht die Wirkung infolge des HgCl_2 Verlustes verloren.

⁵⁾ Lenßen, Journ. f. prakt. Chem. 78 (1859) 193. Pogg. Ann. 118 (1863) 48.

des Arsens nach diesem Verfahren abzulehnen. Doch gelingt es, die Verzögerung gegen Ende der Reaktion durch einen Zusatz von Bromkalium aufzuheben¹⁾. In diesem Fall hat also die Bildung von Manganverbindungen den entgegengesetzten Effekt wie bei der Eisentitration, der Titration der Oxalsäure und den anderen im Abschnitt Mangan erwähnten Permanganattitrationen.

Die antikatalytische Wirkung von Palladiumträgern. Paal und seine Mitarbeiter²⁾ haben die interessante Tatsache festgestellt, daß bei der Reduktion ungesättigter Ester von zehn in die Untersuchung gezogenen Metallen³⁾ nur drei, Magnesium, Nickel und Kobalt, und bei der Reduktion eines ungesättigten Oeles (Baumwollsamöl) nur die beiden ersteren keine hemmende Wirkung auf die Wasserstoffübertragung des auf diesen Metallen oder ihren Oxyden oder Salzen niedergeschlagenen Palladiums auszuüben vermochten. Die Hemmung war eine sehr stark ausgeprägte. Wo eine antikatalytische Wirkung des Palladiumträgers nicht vorliegt, hat sich diese Applikationsart dagegen sehr gut bei Reduktionen bewährt. Sie tritt in der Technik bei der Reduktion von Stilben an die Stelle des kolloidalen Palladiums⁴⁾.

Verzögerung einer Allotropisierung durch Schwermetalle.

Die Umwandlung des weißen Zinns in die graue Modifikation wird durch die Beimengung von Antimon und Wismut sogut wie vollständig gehemmt und durch die Beimengung von Zink, Kupfer, Cadmium, Silber und Blei mehr oder weniger stark verzögert, während alkoholische Zinnsalzlösungen geradeso wie das Impfen mit grauem Zinn den gegenteiligen Einfluß ausüben⁵⁾.

¹⁾ Siehe Wölbling, Arsen, Antimon, Zinn, Bd. XVII/XVIII der Sammlung „Die chemische Analyse“, Stuttgart 1914.

²⁾ Paal, Ber d chem Ges. 44 (1911) 1013, 46 (1913) 3069; Paal u. Windisch, Ebenda 46 (1913) 4010.

³⁾ Magnesium, Aluminium, Eisen, Nickel, Kobalt, Kupfer, Silber, Zinn, Blei und Wismut (letzteres kam bei der Esterreduktion noch nicht in Anwendung).

⁴⁾ Siehe Paal, D.R.P. Nr. 236488 vom 6 August 1910 der „Vereinigten chemischen Werke, A-G Charlottenburg“ sowie das D.R.P. Nr. 256500 und Nr. 260885 über die Darstellung von gesättigten Fettsäuren und deren Glyceriden (aus Oelsäure, Rizinusöl usw.).

⁵⁾ Parup, Teknisk Ugeblad 55 (1908) V, 29, zitiert nach Wölbling, loc cit. Wölbling erwähnt auch eine adsorbierende Wirkung des Zinndioxydhydrogels, welches bei seiner Abscheidung Eisensalze und andere Metallsalze, Eisen-, Antimon- und Phosphorsäure mitzureißen vermag. (Siehe das Gegenstück hierzu auf folgender Seite.)

Analytisch in Betracht kommende Fällungsverzögerungen durch Metalle und ihre Verbindungen.

Schon im *allgemeinen Teil*¹⁾ sind eine Anzahl Fällungsverzögerungen dieser Art besprochen worden. So wurde die fällungsverhindernde Wirkung erwähnt, welche das Eisenoxyd auf das Mangan-superoxyd austübt²⁾. Es steht diese Wirkung des Eisens nicht vereinzelt da. Auch die Ausscheidung des Zinndioxyds wird durch größere Konzentrationen von Eisensalzen verzögert oder ganz verhindert, entsprechend ihrer Konzentration. 5 % Eisen hemmen vollkommen.

Fällungsverzögerungen hat ferner Reitmair³⁾ im Verlaufe seiner schon im vorigen berührten Untersuchungen über die Phosphorsäurebestimmung bei viel Eisen oder Tonerde enthaltenden Phosphaten beobachtet⁴⁾, und zwar kann die Verzögerung eine ganz beträchtliche sein. Soll bei der Phosphorsäurebestimmung der in großer Menge mitfallende Kalk zuvor durch Oxalate abgeschieden werden, so muß man ebenfalls die in Gegenwart von Tonerde verzögerte Ausfällung berücksichtigen. Bei der Bestimmung des Phosphors durch die Molybdänfällung hat Tamm⁵⁾ dem Mangan fällungsbeeinträchtigende Eigenschaften zugeschrieben⁶⁾, was jedoch Meineke⁷⁾ in Abrede gestellt hat.

Dagegen sind schon geringe Mengen gelöster Titansäure⁸⁾ imstande, die vollständige Fällung des Ammoniumphosphomolybdates zu hindern⁹⁾. Eisen¹⁰⁾ scheint auch hier in großen Quantitäten fällungshemmend¹¹⁾ zu wirken.

¹⁾ Siehe insbesondere das Kapitel: Den katalytischen verwandte Erscheinungen.

²⁾ Siehe daselbst S. 273 (Fußnote).

³⁾ Reitmair, Zeitschr. f. angew. Chem. 3 (1890) 19, 196.

⁴⁾ Kieselsäure beeinflusst die Resultate dagegen, ebenso wie das gebildete Manganammoniumphosphat, Kalk und Magnesia dadurch, daß sie in den Niederschlag gelangt.

⁵⁾ Tamm, Stahl und Eisen 7 (1887) 628.

⁶⁾ Tamm hat daher empfohlen, den größten Teil des Mangans durch Fällung des Eisens als basisches Azetat und mehrmaliges Auswaschen zu eliminieren und den Eisenniederschlag, der alle Phosphorsäure enthält, zur Molybdänfällung zu verwenden.

⁷⁾ Meineke, Zeitschr. f. angew. Chem. 1 (1888) 68.

⁸⁾ J u H S. Pattinson, Journ. Soc Chem. Ind 14 (1895) 443. Nach denselben Autoren vermag auch die durch Eindampfen der Lösung unlöslich gemachte Titansäure störend zu wirken, weil sie Phosphorsäure zurückhält.

⁹⁾ Nach de Koninck, Lehrb. d. qual. u. quant. chem. Analyse, Bd. 2,

Des weiteren wird nach Schultze¹⁾ die Fällung des Zinns durch Eisen, die in ganz neutraler und nur Oxydule enthaltender Lösung glatt erfolgt²⁾, durch minimale Spuren von höheren Oxyden³⁾ verhindert. Die Ausfällung des Aluminiums durch die Alkaliformiate, Azetate und Sukzinate wird ebenso durch die Gegenwart von Chromsalzen beeinträchtigt⁴⁾, welche auch die Ausfällung des Eisens als basisches Salz aus den Lösungen seiner Oxydsalze zu stören vermögen⁵⁾.

Auch eine andersartige Reaktion des Aluminiums, die Bildung von Kobaltoaluminat⁶⁾ mittels Kobaltonitrat, wird durch erhebliche Quantitäten fremder Beimengungen, insbesondere Kalziumoxyd und Ferrioxyd, gehemmt⁷⁾.

Endlich zeigt auch die für die Harnuntersuchung so wichtige Nylandersche Reaktion⁸⁾ eine hierhergehörige Hemmungswirkung. Bechhold⁹⁾ beobachtete nämlich ein Ausbleiben der Reaktion bei allen Harnen, welche Quecksilber^{10a)} enthielten. Zeidlitz¹¹⁾ konnte diesen Befund allerdings nicht bestätigen.

1904, S. 540, laßt sich die fallungshindernde Wirkung der Titansäure möglicherweise durch Aenderung der Fällungsbedingungen, insbesondere durch Aenderung der zuzugebenden Menge Salpetersäure und Molybdänsäure, ausschalten. Gelingt dies nicht, so muß die Titansäure eliminiert werden, wofür die Pattinsons (loc. cit. vorige Fußnote) ein Verfahren angegeben haben.

¹⁾ Die fallungshemmende Wirkung des Eisens geht daraus hervor, daß in Gegenwart von Eisen eine höhere Temperatur zur raschen Abscheidung des Niederschlages erforderlich ist, als wenn kein Eisen zugegen ist (de Koninck, loc. cit. vorige Fußnote, Bd. 2, 1904, S. 538).

¹¹⁾ Andererseits stört das Eisen auch deswegen, weil es vom Niederschlag mitgerissen wird, wenn nicht genug Salpetersäure zugegen ist (de Koninck, loc. cit. vorletzte Fußnote, Bd. 2, 1904, S. 538).

¹⁾ Schultze, Ber. d. chem. Ges. 23 (1890) 974.

²⁾ Die vollständige Fällung des Zinns durch Eisen währt mehrere Tage.

³⁾ Säuren wirken in gleicher Weise.

⁴⁾ de Koninck, Lehrb., loc. cit. Bd. 1, 1904, S. 429.

⁵⁾ de Koninck, Lehrb., loc. cit. Bd. 1, 1904, S. 442. vgl. auch den *Allg.*

Teil der Katalyse, S. 291

⁶⁾ Thénardblau.

⁷⁾ Vogel jun., Neues Jahrb. d. Pharm. 3 (1854) 33.

⁸⁾ Siehe das Kapitel: Katalyse durch Hydroxylionen.

⁹⁾ Bechhold, Zeitschr. f. physiol. Chem. 46 (1905) 371.

^{10a)} Quecksilber, welches den Organismus passiert hat, ist nach Bechhold wirksamer als das dem Harn in irgendeiner Form zugesetzte; doch dürfte im letzteren Fall, wenn es sich um den Zusatz von Quecksilber als Merkursalz handelt, unter allen Umständen die Bildung von schwarzen Niederschlägen durch die reduzierende Wirkung, welche der Zucker auf das Merkursalz selbst ausübt, als Störungsquelle in Betracht fallen. Schon die geringen Quecksilberquantitäten,

Gemeinsam mit Dr. Elisabeth Belencki¹⁾ hat Verfasserin die Bechholdsche Angabe nachgeprüft. Wir konnten vollständige Hemmungen der Reaktion nicht beobachten, wohl aber meist mehr oder weniger ausgeprägte Verzögerungen bei frischen, quecksilberreichen Harnen, denen wir Traubenzucker zufügten. In gleicher Weise wird die Methylenblau-reduktion beeinflusst, während die übrigen Reduktionsproben des Traubenzuckers: die Trommerprobe, die Reduktion des ammoniakalischen Silbernitrats, des Agostinischen Goldreagenses, der alkalischen Quecksilberlösungen, von denen wir außer der Knapp-schen Zyanquecksilberlösung eine alkalische Sublimatlösung benutzten, zum Teil einen gegenteiligen Einfluß des Quecksilbers erkennen lassen. Doch verlangt die Beurteilung dieser Befunde und Beobachtungen, die wir bei anderen metallhaltigen Harnen, wie reinen Eisen und Arsen, sowie Arsen + Eisen und Arsen + Quecksilber enthaltenden Harnen bei den angeführten Reaktionen gemacht haben, große Vorsicht; denn die Reduktionsgeschwindigkeit eines Harns wird von seinem Gehalt an anderen teils beschleunigenden, teils verzögernden Stoffen beeinflusst und zwar bei den verschiedenen Reduktionsproben in durchaus verschiedenartiger und ungleichsinniger Weise. Dem-entsprechend wirkt die Verdünnung eines Harns durch die Herab-setzung der Konzentration von positiven oder negativen Katalysatoren einer bestimmten Reduktionsprobe auf die einen derselben im beschleunigenden, auf die anderen im verzögernden Sinne ein, und bloße Unterschiede der Harnkonzentration können daher einen wenig ausgeprägten Metalleinfluß vortäuschen oder verdecken

Lösungsverzögerungen durch Metalle und ihre Verbindungen.

Hier anzuführen ist die Hinderung der Auflösung des Zinksulfids und Zinnsulfids in Säuren, namentlich Salzsäure, in gemeinsamen Fällungen mit größeren Mengen in Salzsäure²⁾ unlöslichen Sulfiden

die beim öfteren Desinfizieren der Hände mit Sublimat vom Körper aufgenommen werden, reichen zum Zustandekommen der Hemmungswirkung hin. Bechhold hat diese seine Beobachtung zuerst an dem Harn eines Diabetikers gemacht, der sich als Bakteriologe häufig die Hände mit Sublimat desinfizierte.

¹⁾ Zeidlitz, Festschrift für Hammarsten.

²⁾ Woker u. Belencki, Pflügers Archiv 155 (1913) 48.

³⁾ Die Gegenwart von viel in Schwefelammonium unlöslichen Sulfiden verhindert beim Zinksulfid die Auflösung ebenfalls. Beim Zinnsulfid hemmen dagegen die in Schwefelammonium löslichen Sulfide (Wobling, loc. cit)

Eine Verzögerung macht sich ferner beim Lösen der Legierungen des Zinns mit Kupfer, Blei oder Wismut in Salpetersäure geltend, indem das Stannihydrat die Oxyde der genannten Metalle hartnäckig zurückhält. Besonders ausgeprägt erscheint dieser Einfluß des Zinns gegenüber dem Wismut, von dem über 12 % zurückgehalten werden können¹⁾.

Ähnliche Verhältnisse bestehen für die Löslichkeit der Zinnlegierungen in Salzsäure und anderen nicht oxydierenden Säuren. Hier vermag die Legierung des Zinns mit einem edlen Metall die Lösung zu verhindern²⁾, während die Zinnlegierungen, die keine edlen Metalle enthalten, löslich sind.

Ferner hat Selmi³⁾ angegeben, daß die Lösung des Zinks in Schwefelsäure langsamer erfolgt, wenn die Sulfate des Aluminiums, Natriums oder Kaliums zugegen sind, während die Sulfate des Magnesiums und Mangans, jener beiden Metalle, deren Verhalten in katalytischer Hinsicht, wie zuerst Hauser (loc. cit.) aufgefallen ist, in mancher Beziehung Analogien aufweist, umgekehrt eine Beschleunigung der Wasserstoffentwicklung bewirken.

Zum Schluß sei auch erwähnt, daß bei der Trennung von Eisen und Aluminium⁴⁾, welche dadurch erfolgt, daß man die beiden Metalle mit Ammoniak fällt, glüht und mit Salzsäure digeriert, die Lösung sehr langsam und häufig unvollständig erfolgt, wenn Tonerde im Gemisch der beiden Oxyde⁵⁾ stark vorwiegt⁶⁾.

VII. Katalyse durch Gase und Dämpfe.

Negative Katalysen.

Im vorliegenden Kapitel sind nur negative Katalysen anzuführen. Schon im *allgemeinen Teil*⁷⁾ sind Hemmungserscheinungen durch Gase erwähnt worden, so die Verzögerung der Platinwirkung durch

¹⁾ Siehe Treadwell, Quantitative Analyse, S 84.

²⁾ Zusatz eines Oxydationsmittels (KClO_3 , HNO_3 , Br_2) führt dagegen bei diesen Legierungen die Lösung herbei (Wolbling, loc. cit.).

³⁾ Selmi, Ber. d. chem. Ges. 13 (1880) 206.

⁴⁾ Wiegt Eisenoxyd stark vor, so ist die Lösung in 1—2 Stunden vollendet.

⁵⁾ Vgl. auch die Angabe von Thomas Davis, Chem. News 59 (1889) 100, daß die Trennung von Aluminium und Zirkon in Salzsäurelösung durch Jodnatrium bei Gegenwart von Eisen unzuverlässig ist.

⁶⁾ Lepéz u. Storch, Monatsch. f. Chem. 10 (1889) 283

⁷⁾ S. 19, 21, 28, 88, 79, 219, 309—316, 338—336, 340, 346, 356, 357, 368 bis 367, 394, 386, 366

Aethylen, Kohlenoxyd, Schwefelwasserstoff, Blausäure usw., die photochemische Hemmungswirkung des Sauerstoffs und die wohl häufig mit der Bildung der von Willstätter und Sonnenfeld¹⁾ aufgefundenen Olefinphosphoroxysäuren zusammenhängende Verhinderung der mit dem charakteristischen Leuchten verbundenen Phosphoroxysäurebildung durch eine Anzahl gasförmige Substanzen.

Die Hemmung der Phosphoroxysäurebildung.

Insbesondere ist die Hemmung der Phosphoroxysäurebildung analytisch nach mehr als einer Richtung hin von Bedeutung. Sie spielt eine Rolle bei der Verwendung des Phosphors als sauerstoffabsorbierendes Mittel in der Gasanalyse. Ferner hat mit diesem Einfluß die forensische Chemie zu rechnen bei der Ausmittlung des Phosphors in Vergiftungsfällen, und endlich steht diesen für die analytische Chemie lästigen Beeinflussungen auch eine positive Anwendungsmöglichkeit gegenüber und zwar der Nachweis minimalster Spuren ätherischer Öle durch das Sistieren des Leuchtens. Der praktischen Anwendung der letztgenannten, außerordentlich empfindlichen Reaktion steht jedoch ihre Vieldeutigkeit im Wege, da außer den ätherischen Ölen eine große Zahl anderer Substanzen den leuchtenden Phosphor zum Erlöschen bringen.

Der Phosphor als sauerstoffabsorbierendes Mittel. Was die Benutzung des Phosphors als sauerstoffabsorbierendes Agens betrifft, so ist zu berücksichtigen, daß schon ganz geringe Aethylenmengen in dem zu untersuchenden Gasgemisch imstande sind, die Sauerstoffabsorption völlig zu hemmen.

Nach Hempel²⁾ genügen hierzu 0,04 %, während Haber³⁾ 0,17 % Aethylen für notwendig erachtet. Das Methan sollte ebenfalls eine Hemmungswirkung auf die Oxydation des Phosphors ausüben, so daß die Eliminierung des Sauerstoffs aus einer methanhaltigen Gas Mischung mittels Phosphor mehr oder weniger unvollständig wäre. Durch Druckverminderung würde allerdings der Einfluß des Methans aufgehoben, in derselben Weise wie bei der Hemmung, die der Sauerstoff selbst auf die Oxydation des Phosphors ausübt, wenn er mehr als 60 % des betreffenden Gasgemisches ausmacht⁴⁾. Doch wird eine Hem-

¹⁾ Willstätter u. Sonnenfeld, *Bei. d. chem. Ges.* 47 (1914) 2801.

²⁾ Hempel, *Gasanalytische Methoden*, 3. Aufl., Braunschweig 1900, S. 141.

³⁾ Haber, *Habilitationschrift*, 1. Aufl., München 1896, S. 97.

⁴⁾ Auch durch hinreichende Verdünnung des Sauerstoffs mit Stickstoff oder Wasserstoff kann der erstere vollständig zur Absorption gebracht werden.

mungswirkung des Methans wie auch des Aethans von Winkler (loc. cit. Fußnote 1) überhaupt in Abrede gestellt und die Sauerstoffabsorption mittels Phosphor auch für die Untersuchung von Leuchtgas und Grubenwettern empfohlen.

Auch Hempel gibt in der 4. Auflage seines Werkes (loc. cit. S. 138) an, daß Methan allein eine Hemmungswirkung nicht besitzt, doch betont er (S. 254 u. 266), daß Phosphor in Gegenwart von Aethan wie auch Azetylen bei der Sauerstoffabsorption versagt. Des weiteren kommen nach den Untersuchungen von Davy, Thénard, Graham, Vogel u. a.¹⁾ als hemmende Gase in Betracht: Die Dämpfe des Aethers, Alkohols, ätherischer Oele, Phenol, Terpentinöl, Petroleum, Naphta, Chlor, Brom, Jod, Stickstoffdioxid, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Schwefelkohlenstoff, Ammoniak, Phosphorwasserstoff, Azetylen, Benzol, Phenol, Kreosot, Eupion, Teer. Welche Bedeutung der mehrfachen Bindung oder wohl allgemeiner dem ungesättigten Charakter einer Substanz für deren Fähigkeit, die Phosphoroxydation zu hemmen, zukommt, hat Centnerszwer²⁾ gezeigt. Von Terpentin genügen schon $\frac{1}{1444}$ Vol., von Phosphorwasserstoff $\frac{1}{1000}$ Vol. und von Aethylen $\frac{1}{400}$ Vol., um den Phosphor gegenüber dem Luftsauerstoff zu inaktivieren. Ist eines der vorhin erwähnten Gase zugegen und es gelingt nicht, dasselbe nach dem Vorschlage von Bunck³⁾ durch Behandlung des der Untersuchung unterliegenden Gasgemisches (z. B. eines Kammergases⁴⁾, Leuchtgases, Grubengases) mit rauchender Schwefelsäure zu eliminieren, so kann die schone, von Lindemann⁵⁾ in die gasanalytische Praxis eingeführte Absorptionsmethode⁶⁾, die jeder anderen an Präzision überlegen ist⁷⁾, nicht an-

¹⁾ Siehe den *Allg. Teil*, S. 19, 309—316, 346; siehe auch Gmelin-Kraut, *Handb. d. Chem.*, 6. Aufl., I, 2. Abt., S. 112; Winkler, *Technische Gasanalyse*, 3. Aufl. 1901, S. 79, 80.

²⁾ Centnerszwei, *Zeitsch. f. physik. Chem.* 26 (1898) 21.

³⁾ Zitiert nach Winkler, loc. cit. vorletzte Fußnote, S. 80.

⁴⁾ Hempel, loc. cit. S. 277.

⁵⁾ Lindemann, *Zeitschr. f. anal. Chem.* 18 (1879) 158.

⁶⁾ Der zur Sauerstoffabsorption verwendete Phosphor wird in Form von dünnen, durch Eintauchen einer 2—3 mm weiten Glasröhre in den geschmolzenen Phosphor und rasches Abkühlen mit Wasser gegossenen, 1—1,5 cm langen Stangen in einer Hempelschen tubulierten Gaspipette (Winkler, loc. cit. Fußnote 1, S. 106 u. 107, Abbild.; siehe auch die von Hempel, *Gasanalytische Methoden*, 4. Aufl., Braunschweig 1913, Abbild. S. 140, benutzte Sauerstoffverbrennungspipette unter völliger Bedeckung mit Wasser) aufbewahrt. Im Falle einer Untersuchung wird das Wasser durch das betreffende Gas verdrängt. Nach 2—3 Minuten ist das

gewandt werden Eine, allerdings geringere Einschränkung, bedeutet ferner die Tatsache ¹⁾, daß bei der Verwendung der Phosphorpipette zur Analyse von Wasserstoff-Sauerstoffgemischen, wie sie bei der Elektrolyse von Chloridlösungen erhalten werden, Explosionen vorkommen können, die den Gebrauch der Phosphorpipette in solchen Fällen als unzweckmäßig erscheinen lassen.

Die Ausmittlung des Phosphors in der gerichtlich-chemischen Praxis. Nach der Methode von Mitscherlich ²⁾ wird das auf Phosphor zu untersuchende Material mit angesäuertem Wasser (H_2SO_4) in einem dunkeln Raum der Destillation unterworfen ³⁾. Sind Spuren von unverändertem Phosphor zugegen, so tritt bei dieser Operation in der Destillationsröhre das für den Phosphor charakteristische Leuchten auf. Schon Mitscherlich ⁴⁾ hat jedoch darauf aufmerksam gemacht, daß Alkohol, Aether und Terpentinöl das Leuchten verhindern; Scherer hat in seinem Lehrbuch (S. 186) dasselbe für verschiedene andere der vorhin erwähnten, die Sauerstoffabsorption durch Phosphor hindernde Substanzen dargetan, so für Kreosot und Schwefelwasserstoff, und Lipowitz ⁵⁾ zeigte ebenfalls, daß die Leuchtprobe zuweilen versagt, wenn es sich um den Nachweis von Phosphor handelt, der in faulenden und verwesenden, tierischen Weichteilen eingebettet ist ⁶⁾. Läßt

Gas, wenn keine hemmenden Stoffe zugegen sind, von Sauerstoff befreit, was sich durch das Sistieren des Leuchtens kundgibt. Jedes Gramm Phosphor vermag 538 ccm Sauerstoff zu absorbieren, so daß die Fällung sehr lange wirksam bleibt.

¹⁾ Hempel, loc. cit. vorige Fußnote, S. 138, sagt über dieselbe, daß sie zu den „schönsten gasanalytischen Methoden gezählt werden“ müsse.

²⁾ Hempel, loc. cit. vorletzte Fußnote, S. 279.

³⁾ Mitscherlich, Journ. f. prakt. Chem. 66 (1855) 288.

⁴⁾ Um das lästige Stoßen zu vermeiden, hat Buchner, Zeitschr. f. anal. Chem. 14 (1875) 165, vorgeschlagen, den Wasserdampf in einem Papinschen Topf zu entwickeln und in die phosphorhaltige Flüssigkeit einzuleiten.

⁵⁾ Mitscherlich, loc. cit. vorletzte Fußnote.

⁶⁾ Lipowitz, Pogg. Ann. 108 (1859) 625.

⁷⁾ War der Phosphor der faulenden Materie längere Zeit eingelagert, so unterbleibt das Leuchten auch infolge der stattgefundenen Oxydation des Phosphors. Daher versagt die Mitscherlichsche Probe bei exhumierten Leichen früher als diejenige von Dussard. Mit Hilfe der letzteren konnten Fischer u. Müller, Zeitschr. f. anal. Chem. 15 (1876) 57, noch nach 12 Wochen (nicht aber nach 15 Wochen) Phosphor in der Leiche nachweisen. Ueber den Zeitpunkt, bis zu welchem noch unoxydierter Phosphor in der Leiche aufgefunden werden kann, stimmen die Angaben keineswegs überein. Medicus, Zeitschr. f. anal. Chem. 19 (1880) 164, hat bei einem Huhn noch 28 Tage nach seinem Vergiftungs-

sich in irgendeinem Fall kein Phosphor in Substanz mittels der Leuchtprobe auffinden, so kann man dennoch vorhandenen Phosphor mit Sicherheit dadurch nachweisen, daß man das Verfahren von Mitscherlich mit demjenigen von Dussard kombiniert, wie dies Fresenius und Neubauer¹⁾ in ihrer ausgezeichneten Abhandlung über die Ausmittlung des Phosphors in gerichtlichen Fällen vorgeschlagen haben. Wie Blondlot²⁾ gezeigt hat, wird zwar auch die ursprüngliche Methode von Dussard, die auf der Grünfärbung der Wasserstoffflamme des Marshschen Apparates in Gegenwart von Phosphor oder phosphoriger Säure³⁾ beruht, durch eine große Zahl organischer

tot unoxydierten Phosphor mittels der Mitscherlichschen Probe nachgewiesen, während Heiropath, Taylor-Seideler, Gifte 1 (1862/63) 344, und Brandes, Ebenda 2 (1862/63) 179, nach etwa 8 Wochen Phosphor selbst in der Leiche nicht mehr auffinden konnten, wohl aber dessen Säuren. Hilger u. Nattermann, Forschungsberichte über Lebensmittel, 1897, Heft 10; Ref. in Zeitsch. f. anal. Chem. 39 (1900) 477, haben dagegen die Mitscherlichsche Probe noch nach 6 Monaten mit 0,008 g Phosphor in fauliger organischer Materie erhalten; siehe weitere Angaben über den Nachweis des Phosphors in Leichen: Neumann, Taylor-Seideler 2 (1862/63) 179; Dragendorff, Ermittlung von Giften, S. 103.

¹⁾ Fresenius u. Neubauer, Zeitsch. f. anal. Chem. 1 (1862) 349, 350.

²⁾ Blondlot, Zeitschr. f. anal. Chem. 1 (1862) 129; siehe über die Dussardsche Methode auch Dalmon, Journ. Chim. Médicale (1870) 123

³⁾ Ist die Oxydation des Phosphors bis zur Phosphorsäure geschnitten, so ist der Nachweis des Phosphors nicht mehr möglich. Aus diesem Grunde soll Harn nicht zum Nachweis von Phosphorvergiftungen benutzt werden, da nach Blondlot der Organismus die phosphorige Säure bis zur Phosphorsäure oxydiert [siehe Journ. Pharm. Chim. [8] 40 (1861) 25; vgl. Selmi, Gaz. chim. ital. 4 (1874) 478]. Auch soll der Harn nach Selmi, Ber. d. chem. Ges. 7 (1874) 1468, durch Behandeln mit Zink und Schwefelsäure zur Bildung von Phosphorwasserstoff befähigt sein, wenn er 24 Stunden gestanden hat (nicht aber in frischem Zustand). Ebenso enthalten nach Selmi, Zeitsch. f. anal. Chem. 21 (1882) 481, Leber und Gehirn phosphorhaltige Fettsäuren, welche die Dussardsche Reaktion geben sollen. Es ist diese letztere Angabe jedoch von Halász, Zeitschr. f. anorg. Chem. 26 (1901) 488, nachgeprüft und nicht bestätigt worden. Immerhin hält es Halász für ratsamer, statt des Gehirns die Eingeweide als Untersuchungsobjekt bei Phosphorvergiftungen heranzuziehen, da der Phosphor auf dem Wege zum Gehirn eine so tiefgreifende Oxydation erfährt, daß er sich nicht mehr weit genug reduzieren läßt, um die Grünfärbung der Flamme zu geben. Was übrigens diesen Punkt betrifft, so möge erwähnt sein, daß Merz, Journ. f. prakt. Chem. 80 (1880) 494, und Selmi, Gaz. chim. ital. 6 (1876) 34; Ber. d. chem. Ges. 9 (1876) 844, angeben, man könne sehr geringe Mengen freier Phosphorsäure dadurch nachweisen, daß man etwas von der zu prüfenden Flüssigkeit auf einem ringförmig gebogenen Platindraht in eine farblose Wasserstoffflamme, nahe der Ausströmungsspitze, bringt. War Phosphorsäure zugegen, so färbt sich die Flamme grün. Auch erdalkalische und metallische Phosphate geben

Substanzen sowie durch Schwefelwasserstoff, Arsenik und Antimon¹⁾ verhindert²⁾. Auch kann die Hemmung des Phosphorleuchtens durch Sublimat, Kupfersulfat und eventuell auch Bleisalze³⁾ sowie durch einzelne der vorhin genannten Stoffe, z. B. Alkohol⁴⁾ und Phenol⁵⁾, in Frage kommen. In der nachfolgenden, von Blondlot angegebenen Form ist jedoch die Störung von seiten der organischen Stoffe ausgeschaltet:

Man bringt entweder eine geringe Menge des zu prüfenden Materials oder (nach vorhergegangener erfolgloser Probe nach Mitscherlich) das Destillat in einen geräumigen Wasserstoffapparat mit chemisch reinem Zink und Schwefelsäure zusammen und leitet das entwickelte Gas in eine neutrale Silbernitratlösung. Der Niederschlag, bestehend aus Silber und Phosphorsilber, wird in den von Blondlot (*loc. cit.*) zu diesem Zweck empfohlenen zweiten Wasserstoffapparat gebracht und die Grünfärbung der Wasserstoffflamme, die aus einer von außen abgekühlten Platinspitze brennen muß, im Dunkeln beobachtet. Fresenius⁶⁾ sagt über die Empfindlichkeit dieser sehr lange beobachtbaren Reaktion: „Die Reaktion tritt bei unglaublich kleinen Mengen von Phosphor oder Phosphorsilber ein.“ 1 mg Phosphor und wahrscheinlich noch ge-

nach dem Befeuichten mit Schwefelsäure die Reaktion, deren Empfindlichkeit $\frac{1}{10000}$ mg beträgt. Natriumsalze wirken hemmend. Die Reduzierbarkeit von Phosphaten zu Phosphorwasserstoff, und zwar unter den Bedingungen der Dussard'schen Reaktion, beim Behandeln mit Zink und Schwefelsäure ist ferner von Herapath, *Pharm. Journ. Transact.* 7 (1865) 57, behauptet worden. Neubauer, siehe dessen Referat über die Arbeit von Herapath in der *Zeitschr. f. anal. Chem.* 5 (1866) 478, und Otto, *Zeitschr. f. Chem.* 9 (1866) 735, haben jedoch diese Angabe, nach welcher die Dussard'sche Phosphorreaktion in gerichtlichen Fällen völlig unbrauchbar wäre, auf das energischste bestritten und einen Phosphorgehalt des verwendeten Zinks für den Irrtum verantwortlich gemacht

¹⁾ Die Verhinderung der Grünfärbung durch Arsenik, Antimon und Schwefelwasserstoff ist schon von Dussard festgestellt worden.

²⁾ So durch Alkohol, durch die Aether, durch Proteinextrakte, durch Schleim und insbesondere durch den Magen- und Darminhalt.

³⁾ Die Hemmungswirkung der Bleisalze ist noch strittig. Siehe die Literatur über die Hemmungswirkung der erwähnten Schwermetallsalze im *Allg. Teil*, S. 814. Vgl. über den hemmenden Einfluß von Quecksilbersalzen und Selendioxyd auf die Marshsche Probe Wölbling, *loc. cit.*

⁴⁾ Nach Habelmann u. Oesterreicher, *Zeitschr. f. anal. Chem.* 40 (1901) 781, tritt durch Zusatz von viel destilliertem Wasser das Leuchten im alkoholhaltigen Destillat wieder auf (siehe *Allg. Teil*, S. 814).

⁵⁾ Mankiewicz, *Tagebl. d. 59. Versamml. deutscher Naturforscher und Aerzte*, S. 42.

⁶⁾ Fresenius, *loc. cit.* S. 541, Fußnote 1 und sein Lehrb., S. 518.

ringere Quantitäten können nach diesem Forscher noch bei einer 200 000fachen Verdünnung neben viel Schwefelwasserstoff und anderen Verwesungsprodukten in einem Gemisch von faulen tierischen Stoffen mit voller Sicherheit und Schärfe aufgefunden werden Hilger und Nattermann¹⁾ betrachten als Empfindlichkeitsgrenze der Blondlot-Dussard'schen Methode 0,00000006 g Phosphor in der Phosphitstufe²⁾, während sie als Empfindlichkeitsgrenze für den Phosphornachweis nach Mitscherlich 0,0006 g angeben³⁾. Sind die Phosphorquantitäten sehr gering, so empfehlen sie bei der letzteren Methode die Destillation im Kohlensäurestrom auszuführen. Zum Unterschied von dem analogen Vorschlag von Scherer⁴⁾, der durch Destillation im Kohlensäurestrom der partiellen Oxydation des Phosphors⁵⁾ vorbeugen und damit zugleich eine quantitative Bestimmung des Phosphors ermöglichen wollte⁶⁾, schließen Hilger und Nattermann an die wagrechte Destillationsröhre ein 30 cm langes, senkrechtes Rohr an, das mittels Kautschukschlauch und Quetschhahn verschlossen wird. Wird nun, nachdem die

¹⁾ Hilger u. Nattermann, loc. cit. S. 541, Fußnote.

²⁾ Als Nachteile der Methode erwähnen diese Autoren die Notwendigkeit, den naszierenden Wasserstoff während 12—14 Tagen einwirken zu lassen, die geringe Quantität, die sich überstreuen läßt, sowie die Zersetzlichkeits des Silberphosphits zu Silber und phosphoriger Säure, welche letztere durch Salpetersäure zu Phosphorsäure oxydiert wird. Hilger u. Nattermann empfehlen, den gebildeten Phosphorwasserstoff statt in Silbernitratlösung in Kupferchloridlösung aufzufangen. 0,00297 g Phosphor geben eine längere Zeit anhaltende Grünfärbung der Wasserstofflampe. Erwähnt sei auch die Angabe von Rose (Gmelin), daß sich auf die von Blondlot angegebene Weise kein Phosphorsilber bilde. Diese Angabe kann jedoch gegenüber so ausgezeichneten Nachprüfungen kaum aufrecht erhalten werden.

³⁾ Siehe auch über die Empfindlichkeit des Phosphornachweises nach Mitscherlich Baumert, vgl. sein Lehrb. d. gerichtl. Chem. Derselbe gibt an, daß 1 mg noch in 200 000facher Verdünnung ¹/stündiges Leuchten bewirkt. Noch empfindlicher ist die Reaktion nach Habermann u. Oesterreicher, Zeitschr. f. anal. Chem. 40 (1901) 761.

⁴⁾ Scherer, Ann. Chem. Pharm. 113 (1859) 216.

⁵⁾ Die Oxydation des Phosphors ist nach Hilger u. Nattermann, loc. cit. S. 541, Fußnote, um so beträchtlicher, je feuchter das Material ist, welches den Phosphor enthält.

⁶⁾ Fresenius u. Neubauer, loc. cit. S. 541, Fußnote 1, haben die Methode von Scherer nachgeprüft und finden, daß sie nur dann zu brauchbaren Resultaten führt, wenn der Phosphor im Destillat nach Dussard ermittelt wird und nicht mittels Silbernitrat, weil die faulenden, phosphorhaltigen Materien Schwefelwasserstoff und reduzierende Substanzen an das Destillat abgeben. Auch sehen Fresenius u. Neubauer im Ausbleiben des charakteristischen Leuchtens einen Mangel der Methode.

Destillation längere Zeit vor sich gegangen ist, der Quetschhahn geöffnet, so verraten sich noch 0,00006 g Phosphor durch ein deutliches Leuchten an der Eintrittsstelle der Luft. Die vorhandene Menge läßt sich nach den genannten Autoren auch quantitativ bestimmen. Die quantitative Phosphorbestimmung kann jedoch auf Genauigkeit keinen großen Anspruch machen, da Hilger und Nattermann selbst darauf hinweisen, daß sich nicht exakt feststellen läßt, wieviel Phosphor bei der Destillation übergeht. Nur so viel ist sicher, daß auch relativ um so weniger Phosphor im Destillat erhalten wird, je ärmer das Untersuchungsmaterial an Phosphor ist.

Zu einer ungefähren quantitativen Phosphorbestimmung in wäßrigen Flüssigkeiten, Speisen usw. war viel früher schon Schifferdecker¹⁾ auf empirischem Wege gelangt. Aus seinen Versuchen ergibt sich, daß man die Hälfte bis drei Viertel des vorhandenen Phosphors im Destillate findet, wenn man den Apparat nicht größer wählt, als notwendig ist, die Destillation so leitet, daß das Leuchten erst im Kühler selbst beginnt, und bis zum völligen Aufhören des Leuchtens destilliert. Jedem Milligramm Phosphor im Destillat entsprechen dann höchstens $1\frac{1}{2}$ mg Phosphor im Untersuchungsmaterial. Die qualitative und quantitative Phosphorbestimmung kann auch an gesonderten Proben vorgenommen werden, wie dies Spica²⁾ empfiehlt, der außerdem einige Abänderungen des Fresenius-Neubauerschen Apparates³⁾ und der Arbeitsweise vorschlägt.

Eine Modifikation des Mitscherlichschen Verfahrens hat auch schon Hagei⁴⁾ in Anwendung gebracht. Er übergießt das Untersuchungsmaterial vor der Destillation mehrmals mit Weingeist. Der Alkohol schützt den Phosphor vor Oxydation, verhindert aber zugleich das Leuchten. Einige Tropfen des alkoholischen Destillates zu Wasser gesetzt, reichen jedoch hin, um dieses zum Leuchten zu bringen.

Durch eine geringe Abänderung der Mitscherlichschen Methode kann daher die storende Wirkung eines Alkoholgehaltes des Untersuchungsmaterials eliminiert werden. Habermann und Oester-

¹⁾ Schifferdecker, *Zeitschr. f. anal. Chem.* 11 (1872) 279

²⁾ Spica, *Boll. chim. farm.* (1895) 2.

³⁾ Mucker, *Zeitschr. f. anorg. Chem.* 27 (1901) 72, hat ebenfalls einen Apparat zum Phosphornachweis konstruiert, in welchem er das phosphorhaltige Material mit Zink und Schwefelsäure erwärmt und das entweichende Gas auf Phosphoreszenz prüft. Schindelmeyer, *Rezept* 2 (1908) 18, hat jedoch nach dieser Methode keine befriedigenden Resultate erhalten.

⁴⁾ Hagei, *Pharm. Zentralh.* 11 (1870) 465.

reicher¹⁾ haben gerade diesem Punkt besondere Beachtung geschenkt und in ihrer Untersuchung über die Mitscherliche Phosphorprüfung bei Gegenwart von Alkohol gezeigt, daß dieser letztere zwar imstande ist, besonders bei geringen Quantitäten an unoxydiertem Phosphor das Leuchten dauernd zu verhindern, daß man es aber in der Hand hat, das Leuchten momentan zu beobachten, wenn man das Destillat in kleinen Fraktionen mit einer großen Menge Wasser prüft. Auch bei den ersten besonders alkoholhaltigen Fraktionen bedingt jeder Tropfen des Destillates ein Aufleuchten, wenn man ihn mit destilliertem Wasser in Berührung bringt²⁾. Nur bei absolutem Alkohol, der bei der gerichtlichen Phosphorbestimmung nicht in Betracht kommt, wird überhaupt kein Leuchten beobachtet.

Die Hemmung der Katalasewirkung durch Zyanwasserstoff.

Eine an dieser Stelle anzuführende Hemmungswirkung ganz anderer Art hat Schönbein³⁾ der analytischen Chemie dienstbar gemacht. Er zeigte, daß Blutkörperchen und Wasserstoffperoxyd gemischt ein empfindliches Reagens für Zyanwasserstoff repräsentieren, da die Wasserstoffperoxydzersetzungsfähigkeit der Blutkörperchen⁴⁾ durch Spuren von Blausäure eine erhebliche Verminderung erfährt. Außerdem beobachtete Schönbein, daß das blausäurehaltige Blut durch Wasserstoffperoxyd eine intensive Bräunung erleidet. Die große Empfindlichkeit der letztgenannten Reaktion ($\frac{1}{1000000}$ Blausäure läßt sich noch deutlich durch die stattfindende Bräunung erkennen) ist wohl als die Ursache dafür anzusprechen, daß sich die ganze Aufmerksamkeit der damaligen Chemiker auf die Farbenreaktion konzentrierte; und als der Wert der letzteren durch ihre bedenkliche Vieldeutigkeit⁵⁾ in Frage

¹⁾ Habermann u. Oesterreicher, loc. cit. S. 542, Fußnote 4.

²⁾ Sehr schön läßt sich auch das Aufleuchten beobachten, wenn man Wasser aus dem Hahntrichter in den Liebig'schen Kühler fließen läßt, sobald die Phosphordämpfe in den letzteren eintreten.

³⁾ Schönbein, Repert. f. Pharm. 16 (1867) 605.

⁴⁾ Die Eisenkomponente des Blutfarbstoffs dürfte an dieser Vergiftung unbeteiligt sein, da einerseits H. W. Fischer u. Brieger, Zeitschr. f. physik. Chem. 78 (1912) 582, 80 (1912) 412, gezeigt haben, daß sich Eisensalze nur sehr schwer vergiften lassen, und da andererseits Senter gefunden hat, daß eine nur den Blutfarbstoff enthaltende Fraktion die Fähigkeit zur Wasserstoffperoxydzersetzung nicht besitzt.

⁵⁾ Schon Schönbein war die analoge Bräunung durch Schwefelsäure aufgefallen. Dann hatte Huizinga, Zentralbl. f. d. med. Wissensch. 6 (1868) 865, darauf hingewiesen, daß die Bräunung des Blutes durch Wasserstoffperoxyd auch dann beobachtet wird, wenn das Blut unter dem Einfluß irgendeiner Säure eine

gestellt wurde, geriet mit ihr zugleich auch der Nachweis der Blausäure durch ihre katalytische Hemmungswirkung in Mißkredit und wurde mit der Zeit vergessen. Nichtsdestoweniger verdient diese Reaktion die größte Beachtung, und es ist zu hoffen, daß sie in unserer Zeit wieder aufgenommen wird, um so mehr, seit Jolles¹⁾ eine schöne und praktisch leicht zu handhabende Methode zur Bestimmung der Wasserstoffperoxydzersetzungsfähigkeit des Blutes ausgearbeitet hat, wörtlich in dem die Fermente behandelnden Beitrag der vorliegenden Sammlung zusammenhängend berichtet wird. Erwähnt möge noch sein, daß Schönbein in seiner soeben erwähnten Arbeit auch schon die Tatsache anführt, daß die Reihenfolge, in der Blausäure und Wasserstoffperoxyd dem Blute zugesetzt werden, keineswegs belanglos ist. Nur wenn der Blausäurezusatz zum Blut zuerst erfolgt, tritt die Vergiftung ein; im anderen Falle wird das Wasserstoffperoxyd ebenso lebhaft katalysiert wie ohne den Blausäurezusatz, und es tritt auch keine Bräunung und spektroskopische Veränderung des Blutes ein²⁾.

Die Verzögerung der Jodstärkereaktion durch Quecksilberdämpfe

Diese Hemmungswirkung, die vielleicht dem auf S. 532 erwähnten Einfluß von Sublimat auf die Bromsilberplatte verwandt ist, wäre in Betracht zu ziehen bei der Prüfung von Explosivstoffen auf saure Reaktion annimmt. Durch spektroskopische Untersuchung läßt sich zwar, wie dies ebenfalls schon Schönbein bemerkt hatte, entscheiden, ob es sich um eine Bräunung durch Blausäure oder um die ähnliche, durch Säuren hervorgerufene Reaktion handelt. Eine derartige Unterscheidung ist aber nicht mehr möglich bei der Bräunung des wasserstoffperoxydhaltigen Blutes, welche durch Schwefelammonium hervorgerufen wird. Wie Schöne, *Zentralbl. f. d. med. Wissensch.* 8 (1870) 940, der Entdecker dieser Eigentümlichkeit des Schwefelammoniums, betont, ist die Analogie noch größer als bei der durch Säuren bewirkten Reaktion. Schon sehr geringe Mengen Schwefelammonium rufen die Bräunung hervor und das spektroskopische Verhalten ist fast dasselbe. Auch ist Schöne der Ansicht, daß noch andere Substanzen die Reaktion bedingen können. Endlich ist nach Buchner, *Neues Repert. f. Pharm.* 17 (1868) 594, bei der Schönbeinschen Blausäureprobe durch Zusatz von Wasserstoffperoxyd zum vergifteten Blut noch darauf zu achten, daß das Blut nicht schon durch freiwillige Zersetzung eine dunklere Färbung angenommen hat, da ein solches Blut nicht mehr imstande ist, sich durch Wasserstoffperoxyd weiter zu verändern.

¹⁾ Jolles, siehe die zweite Abteilung des Spez. Teils dieses Buches.

²⁾ Siehe über diese mit der Bildung von H_2O_2 bzw. HON -Komplexen zusammenhängende, für die Praxis der Blausäureermittlung im Blut nach Vergiftungen natürlich belanglose Erscheinung den *Allg. Teil*, S. 336, wo auch auf das analoge Verhalten von Bredigs kolloidalem Platin hingewiesen wurde.

Stabilität¹⁾ nach der Abelschen Methode, da Sublimat der Nitrozellulose häufig als Bakterienschutzmittel zugesetzt wird. Die Verzögerung der Farbenreaktion, die erst nach längerer Erhitzung eintritt, bedingt dann Fehlschlüsse über die Stabilität des geprüften Explosivstoffs

Das Chlor als negativer Katalysator.

Hierher gehörige Erscheinungen hat Klara Benson²⁾ bei Ferrosalzen beobachtet und W. C. Moore³⁾ hat eine negativ katalytische Wirkung des Chlors beim Königswasser in Betracht gezogen⁴⁾.

VIII. Katalyse durch Licht.

Die ziemlich geringe Menge analytisch in Betracht kommender Lichtreaktionen steht zu den zahllosen Reaktionsbeschleunigungen durch Licht in keinem Verhältnis. Nur relativ selten findet die verbreitete Erscheinung der Lichtempfindlichkeit als analytisches Kennzeichen praktische Verwertung, trotzdem die Prüfung eines Körpers auf Lichtempfindlichkeit⁵⁾ die denkbar einfachste ist, trotzdem Beobachtungen über Farbveränderungen bei bestimmten Körpern und Körperklassen, wie z. B. die Verfärbungen der Silberhalogenide⁶⁾ oder auf organischem Gebiet die mit der Bildung von Tetramethylderivaten aus Cinnamalverbindungen verbundene Entfärbung im Licht⁷⁾ zur Identifizierung der lichtveränderlichen Substanzen geeignet erscheinen; trotzdem Beobachtungen, wie diejenige Bidets⁸⁾, daß sich nur Spuren von Verunreinigungen enthaltende organische Körper, nicht aber völlig reine Substanzen im Licht zu verfärben vermögen, zu einer Prüfung

¹⁾ Florin, Zeitschr. f. d. ges. Schieß- u. Sprengstoffwesen 6 (1911) 21.

²⁾ Klara Benson, Journ. physical Chem. 7 (1903) 1, 356.

³⁾ W. C. Moore, Journ. Amer. Chem. Soc. 33 (1911) 1091.

⁴⁾ Siehe ferner die im *Allg. Teil*, S. 357 erwähnte Hemmung der Ozonbildung durch elektrische Entladung, die Hautefeuille u. Chappuis bei Chlorzusatz beobachtet haben, und die ebenda S. 863 angeführte Hemmung der Chlorwasserstoffbildung durch Chlor (Bunsen u. Roscoe) sowie die Verögerung der gegenseitigen Umwandlung der beiden dynamischen Isomeren des flüssigen Schwefels unter dem Einfluß der Halogene.

⁵⁾ Über die Prüfung farbloser, organischer Verbindungen auf Lichtempfindlichkeit siehe Pinnow, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 66 (1902) 265.

⁶⁾ Die Verfärbung der Silberhalogenide wird in den analytischen Lehrbüchern, zum Unterschied von den übrigen Lichtreaktionen, eingehender gewürdigt.

⁷⁾ Marie Reimer, Amer. Chem. Journ. 45 (1911) 417.

⁸⁾ Bidet, Compt. rend. 111 (1890) 47.

organischer Stoffe auf Reinheit geradezu herausfordern. Die Feststellung des Grades der Lichtempfindlichkeit wird allerdings bei jedem für die Färberei bestimmten organischen Farbstoff und bei vielen Malerfarben für sich allein und in den in Betracht kommenden Mischungen ¹⁾ ausgeführt, ehe solche in Handel kommen; aber diese Lichtechtheitsversuche verfolgen nur industrielle, niemals analytische Zwecke, und zudem sind erst in neuester Zeit Vorschläge zur Vereinheitlichung der Lichtechtheitsprüfung eingebracht worden, welche dieselbe in den Rang einer wissenschaftlichen Methode erheben können ²⁾

¹⁾ Die Veränderung der Malerfarben im Licht, und zwar sowohl der organischen, Asphalt, Karmin, Sepia, Pflanzenindigo, Indischgelb, Ciba-, Thioindigo-, Indanthren-, Flavanthren-, Helioechtfarbstoffe usw., wie der anorganischen (Zinnober), HgO, Hg₂, AgI, Pb₂O₄, PbO, PbS, Kobaltgelb, Pariserblau, Chromgelb, Chromgrün, Kadmiumgelb, Ultramarin, Zinkgelb, Guignetgrün wird durch Zusätze modifiziert, meist im Sinne einer Verstärkung der durch das Licht bedingten Reaktion. In einer Reihe sehr gründlicher Untersuchungen hat sich Eibner, *Farben-Ztg.* 16 (1911) 1390, 1452, 1516, 1584, 1646, 1754, 1818, 1876; *Chem.-Ztg.* 35 (1911) 753, 774, 786, mit dieser Beeinflussung befaßt und außer den beschleunigenden Bindemitteln, die Wirkung einer Zinkweißemischung studiert. Der Effekt der Mischung auf die Zerstörung durch Licht hängt unter anderem davon ab, ob die Farben mit oder ohne Glas belichtet werden, und zwar ist die Wirkung ohne Glas sehr oft eine geringere als mit Glas. Eibner fand z. B., daß sich unausgemischte Farben unter Glas sehr wenig verändern, während gerade die besten Teerfarbstoffe mit wenig arabischem Gummi und Zinkweiß unter diesen Bedingungen eine sehr rasche Veränderung erfahren. Auch Kobaltgelb erfährt nur unter Glas die oxydative Veränderung, die zu einer violettgrauen Verfärbung führt, während sich die durch besonders große Unbeständigkeit in Gegenwart von Zinkweiß charakterisierten Pariserblau unter Glas besser halten. Ganz allgemein beschleunigt das Zinkweiß jene Umwandlung, sei sie oxydativer oder reduktiver Natur, bestehe sie äußerlich in einem Nachdunkeln wie bei Asphalt, Chromgelb, PbO, HgO, oder in einem Abbleichen wie bei den höheren Bleioxyden, bei Indischgelb, Karmin, Indigo, Sepia, die der betreffende Farbstoff unter den herrschenden Verhältnissen für sich allein zu geben vermag. Die durch Licht potenzierte Wirkung des Zinkweiß oder umgekehrt trägt demnach alle Merkmale einer echten Katalyse. Welche Grade die zur Zerstörung führende Zinkweißkatalyse der Farbstoffe zu erreichen vermag, zeigen außer Pariserblau die für sich allein während der Beobachtungszeit vollkommen beständigen zu Aquarellfarben benutzten, im vorigen angeführten Teerfarbstoffe. Auch Blei und Mangan bewirken ein „Altein“ der Firnisführenden Ölgemälde [Mc Toeh, *Zeitschrift f. angew. Chem.* 22 (1911) 1151]. Ueber den Einfluß des Lichtes auf die Firnisfärbung siehe Lippert, *Chem. Revue* 17 (1910) 191.

²⁾ Kraus, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 24 (1911) 1302, 1809, *Farber-Ztg.* 22 (1911) 145, hat die Anwendung von Viktoriablauf zu einer maßstäblichen Bemessung der Lichtwirkung auf Farbstoffe nach Bleichstunden empfohlen, und seinen Vorschlag gegenüber Gebhard, *Zeitschr. f. angew. Chem.* 24 (1911) 1807, ferner Derselbe, *Farber-Ztg.* 22 (1911) 211, aufrecht erhalten. v. Klempner,

Bei der Halogenierung organischer Körper, die für die Konstitutionsbestimmung der letzteren wichtig ist, kommt dem Lichte ebenfalls eine große Bedeutung zu; aber die Wirkung des Lichtes steht in diesen Fällen doch nur indirekt in Beziehung zu der Konstitutionsbestimmung der Körper selbst, und das nämliche ist der Fall bei der starken Beschleunigung, welche das Licht und in noch weit höherem Maße die ultravioletten Strahlen einer Uviolampe auf den Trockenprozeß der Öle ausüben. Das Licht spielt bei diesem Prozeß die nämliche Rolle, wie ein gewöhnliches Sikkativ, über deren analytische Anwendung im vorletzten Kapitel bei den Mangan- und Bleikatalysen berichtet ist. Die Wirkung des Lichtes ist jedoch noch auffallender als diejenige der erwähnten Metallverbindungen, da nach Genthe¹⁾ bei völligem Lichtabschluß die Trocknung erst nach 18 bis 20 Tagen einsetzt und nach 50 Tagen ihr Ende erreicht²⁾. Die Wirkung des Lichtes geht auch aus einem der vielen ingenieösen Versuche hervor, durch welche Ostwald seine Ideen, denen die Lehre von der Katalyse ihre Wiedergeburt verdankt, in die Praxis umgesetzt hat, fand doch Ostwald³⁾, daß ein mit einer weißen Farbe angeriebenes Öl rascher trocknet als wenn es sich in Berührung mit einer schwarzen Farbe befindet. Ostwald⁴⁾ hat als der erste die katalytische Natur dieser Erscheinung erkannt, und zwar zeigte er, daß der Prozeß auch ohne Gegenwart eines Sikkativs als eine Autokatalyse zu betrachten ist, wie denn auch Genthe⁵⁾ die im *allgemeinen Teil* angeführte, einer Autokatalyse entsprechende Ostwaldsche Formel:

$$\frac{dx}{dt} = k(m + x)(a - x)$$

bestätigt fand.

Immerhin kommt dem Licht bisweilen auch eine direkte Beteiligung bei analytischen Prozessen zu. Hempel⁶⁾ hat darauf hin-

- Ebenda 22 (1911) 209, empfiehlt zur Beurteilung der Lichtechtheit einen von Kallab, Zeitschr. f. angew. Chem. 21 (1908) 1687, angegebenen Apparat, der die Herstellung und einheitliche Bezeichnung jeder Farbnuance gestattet. Um das Verhalten der Farbstoffe im Licht zum Ausdruck zu bringen, werden die Belichtungszeiten als Abszissen, die drei Grundfarben als Ordinaten in ein Koordinatensystem eingetragen.

¹⁾ Genthe, D.R.P. Nr. 195 668.

²⁾ Genthe, Zeitschr. f. angew. Chem. 19 (1906) 2087.

³⁾ Ostwald, Zeitschr. f. Elektrochem. 11 (1906) 944.

⁴⁾ Ostwald, Zeitschr. f. Elektrochem. 11 (1906) 944.

⁵⁾ Genthe, Zeitschr. f. angew. Chem. 19 (1906) 2087.

⁶⁾ Hempel, Gasanalytische Methoden, Braunschweig 1918, S. 287, 260

gewiesen, daß die Absorption des Azetyls durch eine schwefelsaure Kupfersulfatlösung, wie sie Hempel und Kahl zur Trennung des Azetyls vom Phosphorwasserstoff empfohlen haben, durch Licht gesteigert wird und daß sich in derselben Weise auch das unterchlorigsaure Natron verhält. Wie bei dem vorerwähnten Beispiel der Trocknung der Oele, zeigen außer dem Licht auch Schwermetalle einen Einfluß auf die Reaktion, erhielten doch die genannten Forscher andere Resultate, je nachdem sie mit Kupfersulfat allein oder mit einem Zusatz von metallischem Quecksilber zu der Kupfersulfatlösung arbeiteten.

Im übrigen kann das Licht eine Rolle spielen bei der im Kapitel: Katalyse durch Hydroxylionen besprochenen Methode, welche Jolles zur Zuckerbestimmung empfohlen hat, da dieser Forscher¹⁾ wie auch Paul Mayer²⁾ eine Zerstörung des Traubenzuckers im Licht bis zum Verschwinden jeglicher Drehung beobachten konnte. Ferner zeigte Rossi³⁾, daß bei dem Blutnachweis mittels einer durch Chlorzink entfärbten Phenolphthaleinlösung und 12%igem Wasserstoffperoxyd Licht die nämliche Wirkung, wenngleich erst nach längerer Zeit⁴⁾, zu bewerkstelligen vermag.

Um eine durch Licht beschleunigte Reaktion kann es sich auch noch bei anderen analytisch mehr oder weniger in Betracht fallenden Reaktionen handeln. So färbt sich ein Fichtenholzspan, der mit Phenol getränkt worden ist, nach dem Eintauchen in verdünnte Salzsäure grünblau, wenn er der Sonne ausgesetzt wird⁵⁾.

Feiner hat Grandmougin⁶⁾ angegeben, daß sich die Amine von den Phenolen dadurch unterscheiden, daß die Ligninreaktion bei den Aminen sofort sehr intensiv auftritt, während bei den Phenolen vorherige Belichtung notwendig ist. Des weiteren wird die Gutzeitsche Arsenprobe, welche in einer Umsetzung von Arsenwasserstoff mit konzentrierter Silbernitratlösung unter Bildung gelber Flocken von $\text{Ag}_3\text{As} \cdot 3\text{AgNO}_3$ besteht, durch Wasser und Licht beeinflusst⁷⁾, und Jones⁸⁾ hat die Reaktionsbeschleunigung durch Licht bei seiner Methode zum

¹⁾ Jolles, Biochem. Zeitschr. 33 (1911) 252.

²⁾ Paul Mayer, Biochem. Zeitschr. 32 (1911) 8.

³⁾ Rossi, Giorn. Farm. Chim. 60 (1911) 498.

⁴⁾ Ist Blut zugegen, so soll die Rosa- bis Rotfärbung innerhalb 3 Stunden eintreten.

⁵⁾ Beckurts, loc. cit. S 92.

⁶⁾ Grandmougin, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem. 5 (1906) 321.

⁷⁾ Siehe Wöbling, Arsen, Antimon, Zinn, Bd. XVII/XVIII der Sammlung „Die chemische Analyse“, Stuttgart 1914.

⁸⁾ Jones, Chem. News 33 (1876) 127.

Nachweis des Antimonwasserstoffs nutzbar gemacht. Diese Methode beruht darauf, daß Antimonwasserstoff mit Schwefel unter Bildung von Schwefelantimon und Schwefelwasserstoff reagiert, und diese sehr empfindliche Reaktion erfolgt rasch nur im Sonnenlicht. Nach Jones lassen sich noch 0,00007 g Antimon durch die auftretende orangefarbene Färbung erkennen.

Auf die angegebene Reaktion¹⁾ hat Jones auch eine Methode zur Messung der Lichtintensität gegründet, die jedoch an dem Uebelstand leidet, daß man ein Gas von gleichem Antimonwasserstoffgehalt nur schwierig darstellen oder aufbewahren kann.

Diese und andere Methoden zur Messung der Lichtintensität durch die chemischen Veränderungen, welche sich unter dem beschleunigenden Einfluß des Lichtes vollziehen, können jenen Fällen durchaus an die Seite gestellt werden, bei denen die Menge eines Katalysators durch die Umsatzvergrößerung in bestimmten Zeiten gemessen wird, welche man in dessen Gegenwart bei irgendeiner chemischen Reaktion erzielt. Obgleich das Licht nichts gemein hat mit der Materie, die der gewöhnlichen chemischen Analyse zugänglich ist, so möge doch, auf Grund der Analogie zwischen den Reaktionsbeschleunigungen durch stoffliche Katalysatoren und durch Licht, auf einige dieser photometrischen Methoden hingewiesen werden²⁾.

Am einfachsten und bekanntesten ist zweifellos die Dunkelfärbung von Bromsilberpapier, welche die früher in Vorschlag gebrachten Verfahren in den Hintergrund gedrängt hat. Von diesen, vielleicht noch immer in vereinzelt Fällen empfehlenswerten, älteren Methoden seien die nachfolgenden genannt:

Phipson³⁾ benutzt die Reduktion einer farblosen Molybdänsäurelösung, die er folgendermaßen darstellt: Er löst 10 g molybdänsaures Ammon in überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure, behandelt mit Zink, bis die Flüssigkeit eine tiefblaue Färbung angenommen hat, entfernt das Zink und fügt Kaliumpermanganat hinzu, gerade bis zur Entfärbung. 20 ccm dieser Lösung werden eine Stunde dem direkten

¹⁾ Jones hat die Reaktion ferner zum photographischen Kopieren von Fainkräutern verwertet. Er setzte die Fainkräuter auf einem mit Schwefel eingeriebenen Papier in einem antimonwasserstoffhaltigen Raum dem Licht aus. An den unbedeckten Stellen färbt sich das Papier intensiv orangefarben, während die bedeckten Stellen gelb bleiben.

²⁾ Siehe auch den Vorschlag zur Aufstellung einer endgültigen Lichtnormale von Houstoun, *Physik. Zeitschr.* 12 (1906) 800

³⁾ Phipson, *Compt. rend.* 57 (1863) 601.

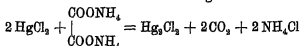
Sonnenlicht ausgesetzt, worauf die blaugrüne Flüssigkeit mittels Kaliumpermanganat¹⁾ bis eben zur Entfärbung titriert wird. Die verbrauchte Permanganatmenge ergibt den „Aktinismusgrad“ der betreffenden Stunde.

Roussin²⁾ bringt die der Intensität des Sonnenlichts und der bestrahlten Fläche proportionale Menge Berlinerblau zur Wägung, welche sich in einer Lösung von 2 Teilen Nitroprussidnatrium und 2 Teilen trockenem Eisenchlorid in 10 Teilen Wasser abscheidet.

Burnett³⁾ und van Monckhoven⁴⁾ haben als Maß der Lichtintensität die Kohlensäuremenge benutzt, die sich in bestimmten Zeiten aus einer Lösung von oxalsaurem Uranoxydammoniak entwickelt.

Eder⁵⁾ hat jedoch gezeigt, daß diese Messungen ungenau sind, da die Temperatur und die steigende Verdünnung der Lösung nicht berücksichtigt sind.

Eder⁶⁾ seinerseits hat als Photometer ein Gemisch von 2 Volumen einer 4%igen Lösung von Ammoniumoxalat und 1 Volumen einer 5%igen Lösung von Sublimat vorgeschlagen, das sich unter dem Einfluß des Lichtes nach der Gleichung:



zersetzt. Diese Umsetzung ist aber in hohem Grade der photochemischen Hemmungswirkung durch Sauerstoff unterworfen, wie ja auch die Oxydation der freien Oxalsäure, wie Joüissen und Reicher⁷⁾ fanden, in reichem Maße sowohl positiven als negativen katalytischen Beeinflussungen zugänglich ist⁸⁾. Wie Jodlbauer und v. Tap-

¹⁾ Die Kaliumpermanganatlösung enthält 0,5 g Permanganat im Liter und ist mit Schwefelsäure angesäuert.

²⁾ Roussin, Journ. Pharm. Chim. 44 (1863) 480.

³⁾ Burnett, Phil. Mag. 20 (1860) 50.

⁴⁾ van Monckhoven, Photogr. Mitteil. 16 (1879) 129.

⁵⁾ Eder, Photogr. Korrespondenz 16 (1879) 218.

⁶⁾ Eder, Anzeig. d. kaiserl. Akad. d. Wiss. zu Wien 1879, S. 240; siehe auch Eders Untersuchung über die Zersetzung des Eisenchlorids und einiger organischer Eisenoxydsalze im Lichte, Monatsh. f. Chem. 1 (1880) 755.

⁷⁾ Joüissen u. Reicher, Handelingen van het Zevende Vlaamsch Natuur en Geneeskundig Congres, gehouden te Gent op 27. September 1903 (Sep.); Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem. 2 (1903) Heft 8 u. 22.

⁸⁾ Beschleunigend auf die Oxydation der Oxalsäure durch freien Sauerstoff wirkt Fluornatrium, während die anderen Halogenide so gut wie einflußlos sind; ferner beschleunigen Mangansulfat und Ferrosulfat, letzteres stärker als erstere und am stärksten, wie schon an anderer Stelle erwähnt (siehe das vorletzte

peiner¹⁾ dargetan haben²⁾, ist die Lichtwirkung 75mal schwächer, wenn Sauerstoff zugegen ist, als wenn derselbe ferngehalten wird³⁾. Jodlbauer⁴⁾ bedient sich daher zur Messung der Lichtintensität der Inaktivierung des Chymosins durch Licht. Man bestimmt vorerst die Zeitdauer, welche die frisch hergestellte Enzymlösung zur Koagulation einer gewissen Menge ganz frischer Ziegenmilch benötigt. Dann wird die Enzymlösung belichtet und die nunmehr erforderliche Koagulationszeit festgestellt. Die Differenz der Koagulationszeiten ergibt das Maß für die inaktivierende Lichtmenge.

Die Zersetzung der löslichen Jodide im Licht, welche schon im *allgemeinen Teil*, so bei der interessanten Feststellung der Aenderung der Reaktionsordnung der Jodwasserstoffzersetzung im Licht durch Bodenstein⁵⁾ besprochen wurde (S. 176), ist ebenfalls zur Bestimmung der chemischen Wirksamkeit des Lichtes in Vorschlag gebracht worden⁶⁾. Vidan⁷⁾ hat für die Verfärbung der Jodkaliumlösungen

Kapitel), wirkt das Gemisch. Auch andere Mangansalze (Azetat, Butyrat) beschleunigen die Reaktion entsprechend ihrem Mangangehalt. Eine Ausnahme hiervon stellt das Manganbenzoat dar, dessen verzögernden Einfluß Jorissen u. Reicher mit einer negativ katalytischen Wirkung des Benzoesäureanions in Zusammenhang bringen, eine Annahme, die sie durch die starke Verzögerung durch Benzoesäure erhärten konnten. Sie fanden es weiteren im Hydrochinon, Resorcin und Nitrobenzol, die Schilow, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 27 (1898) 518, als negative Katalysatoren der Bromsäure-Jodwasserstoffreaktion erkannt hatte, sowie im Morphin und Phenol, die nach Young, *Journ. Amer. Chem. Soc.* 23 (1901) 119, 450, 24 (1902) 297; siehe *Allg. Teil*, S. 818, die Oxydation des Stannochlorids verzögern, und endlich in der Vanadinsäure negative Katalysatoren der Oxalsäureoxydation; siehe ferner zu dem Material, das im *Allg. Teil*, S. 406—408 über die Photokatalyse der Oxalsäure angeführt worden ist, die interessante Arbeit von Bruner u. Kozak, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 17 (1911) 354, über „Die Lichtreaktion in Gemischen Uransalz + Oxalsäure“; siehe auch Bruner u. Czarniecki, *Anzeig. d. akad. Wiss., Krakau* 1910, Reihe A, S. 560; Bruner u. Lahocinski, *Ebenda* 1910, Reihe A, S. 560, welche teils Uebertragungskatalyse, teils reine Photokatalyse bei dieser Reaktion annehmen.

¹⁾ Jodlbauer u. v. Tappeiner, *Ber. d. chem. Ges.* 38 (1905) 2602; Jodlbauer, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 59 (1907) 518.

²⁾ Siehe im *Allg. Teil*, S. 394.

³⁾ Bei Sauerstoffabwesenheit bildet sich schon im diffusen Licht ein starker, flockiger Niederschlag. Ist die Lösung dagegen mit Sauerstoff gesättigt, so dauert es 4—5 Minuten, bis die ersten Kriställchen erscheinen.

⁴⁾ Jodlbauer, *loc. cit.* vorige Seite, Fußnote 4

⁵⁾ Bodenstein, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 13 (1894) 56, 22 (1897) 23

⁶⁾ Leeds, *Chem. News* 42 (1880) 147.

⁷⁾ Vidan, *Journ. Pharm. Chim.* 20 (1874) 349, zitiert nach *Zeitschr. f. anal. Chem.* 16 (1877) 114.

im Lichte angenommen, daß dieses für sich allein die Zersetzung verursacht, während Battandier¹⁾ die Beteiligung der Luft bei dieser Reaktion für notwendig hielt.

Diese photochemische Zersetzung der Jodide kommt auch analytisch als Fehlerquelle²⁾ in Betracht bei dem Nachweis von Ozon in der Luft mittels Jodkaliumstärkepapier. Loew³⁾ erachtet es daher für notwendig, das Jodkaliumstärkepapier beim Ozonnachweis vor dem direkten Sonnenlicht zu schützen. Vorher schon hat Daubany⁴⁾, der auch die Einwirkung des Sonnenlichtes auf Mangansulfatpapier studiert hat, die Notwendigkeit eines solchen Schutzes betont. Außerdem empfiehlt der letztgenannte Autor den Betrag der durch das Licht verursachten Färbung in Abzug zu bringen, indem ein Jodkaliumpapier im Licht, ein anderes im Dunkeln exponiert wird. Das diffuse Licht vermag dagegen nach Daubany nicht für sich allein Jodkalium zu zersetzen; es soll aber die Einwirkung des Ozons auf dasselbe beschleunigen.

IX. Reaktionsbeschleuniger von unbestimmter Zugehörigkeit.

Außer den in den vorigen Kapiteln besprochenen typischen katalytischen Reaktionen oder solchen Prozessen, die in so naher Beziehung zu den dort erörterten Katalysen stehen, daß eine Loslösung aus dem Zusammenhang nicht ratsam erschien, bedient sich die analytische Chemie einer großen Zahl von Vorgängen, bei denen die Zugehörigkeit zu den Katalysen mit mehr oder weniger großem Recht in Frage gestellt werden kann. Es sind dies Reaktionen, die zu ihrem raschen Verlauf der Gegenwart eines Fremdstoffs bedürfen, doch geht derselbe wie bei den chemischen Induktionen nicht unverändert aus der Reaktionsfolge hervor, oder es kann der zugrunde liegende Prozeß so sehr in Dunkel gehüllt sein, daß es von einem dabei beteiligten Stoff fraglich erscheint, ob er als eigentliches Reagens oder als Katalysator an dem betreffenden Vorgang teilnimmt.

¹⁾ Battandier, Journ. Pharm. Chim. [4] 24 (1876) 214.

²⁾ Eine andere Fehlerquelle besteht nach Daubany darin, daß die Tiefe der Farbnuance eine Beziehung zur Expositionszeit des Jodkaliumpapiers nicht erkennen läßt und daß sogar bei längerer Expositionszeit eine Wiederentfärbung beobachtet werden kann.

³⁾ Loew, Zeitschr. f. Chem. [N. F.] 5 (1869) 625.

⁴⁾ Daubany, Journ. Chem. Soc. London 5 (1867) 1.

Zu den Reaktionen der letzteren Art gehören zahlreiche Vorgänge, die in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure oder Salzsäure verlaufen.

I. Die Reaktionen zwischen Formaldehyd und einem Chromogen.

In erster Linie gehören hierher die durch Schwefelsäure bedingten Reaktionen zwischen Formaldehyd und einem Chromogen, welche sich einerseits zum Nachweis von Formaldehyd, andererseits zum Nachweis der verschiedensten mit Formaldehyd unter Farbstoffbildung reagierenden Substanzen, wie Pilokarpin¹⁾, Morphin²⁾, Dehydromorphin³⁾, Cholesterin⁴⁾, Protein⁵⁾ Indol⁶⁾, Sesamöl⁷⁾, Hanföl und anderen Ölen⁸⁾ in der analytischen Praxis eingebürgert haben

a) Der Formaldehydnachweis.

Dem Formaldehydnachweis dient die Bildung von Anhydroformaldehydanilin und Tetramethyldiamidodiphenylmethan⁹⁾, die Formaldehydreaktion von Hehner mit Phenol und konzentrierter Schwefelsäure, die blauviolette, durch Spuren Ferrisalz um das 100fache aktivierbare¹⁰⁾ Farbenreaktion mit Morphin, die an Stelle der Violett- bis Himbeerfärbung normaler Milch auftretende Gelbfärbung von Formaldehydmilch mit Vanillinsalzsäure, die Violettffärbung mit Kaliumsulfat und Schwefelsäure, Ferrisulfat und Schwefelsäure, Eisenchlorid und Salzsäure, Gallussäure und Schwefelsäure, oder endlich Karbazol und Schwefelsäure¹¹⁾, die Rotfärbung, welche formaldehydhaltige Lö-

¹⁾ Barral, Journ. Pharm. Chim. [6] 19 (1903) 188, Ref. in Chem. Zentralbl. 75 (1904) I, 1085

²⁾ C. Mai u. Rath, Archiv d. Pharm. 244 (1906) 300.

³⁾ Deleanon, Rev. Farm. (1906) 38

⁴⁾ Golodetz, Chem.-Ztg. 32 (1907) 160

⁵⁾ S. F. E. Acree, Amer. Chem. Journ. 37 (1908) 604, Rohde, Zeitschr. f. anal. Chem. 45 (1906) 404; Steensma, Zeitschr. f. physiol. Chem. 47 (1906) 25 Ueber die Theorie dieser Reaktionen siehe Steensma, Biochem. Zeitschr. 8 (1908) 212.

⁶⁾ Konto, Zeitschr. f. physiol. Chem. 48 (1906) 185.

⁷⁾ Bellier, Chem. Zentralbl. 70 (1899) II, 453.

⁸⁾ Ditz, Chem.-Ztg. 29 (1905) 705

⁹⁾ Goldschmidt, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 72 (1905) 536; siehe ferner Zeitschr. f. anal. Chem. 33 (1894) 86; Compt. rend. 116 (1893) 891

¹⁰⁾ Empfindlichkeit mit Ferrisalz 1:2000000, ohne Ferrisalz 1:20000.

¹¹⁾ Utz, Chem.-Ztg. 29 (1905) 669, Goldschmidt, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 72 (1905) 536; siehe ferner Zeitschr. f. anal. Chem. 33 (1894) 86; Compt.

sungen noch in einer Verdünnung von 1:40000 liefern, wenn salzsaures Phenylhydrazin, Eisenchlorid und Schwefelsäure zugegen sind, die Bildung eines grünen Farbstoffs beim Erwärmen von Formaldehyd, Tetrahydrochinolin oder Methylphenylhydrazin und Eisenchlorid in schwefelsaurer Lösung, die weißliche Trübung, die Phlorogluzinsalzsäure in Formaldehydlösungen beim Erwärmen erzeugt¹⁾, und die ebenfalls als weißliche Trübung noch in einer Verdünnung von 1:20000 in die Erscheinung tretende Bildung von Anhydroformaldehydanilin sowie die Bildung des Tetramethyldiamidodiphenylmethans²⁾ aus Formaldehyd, Dimethylanilin und Schwefelsäure³⁾.

b) Der Formaldehyd als analytisches Reagens.

Von den vorhin angeführten Reaktionen seien die folgenden etwas eingehender behandelt:

1 *Der Nachweis des Morphins.* Derselbe wird nach C Mai und Rath⁴⁾ mit Hilfe des Marquisschen Reagens ausgeführt. Die genannten Forscher verdampfen die auf Morphin zu prüfende Flüssig-

rend. 116 (1893) 891, Lyons, Chem. Drugg. (1905) 469, Ref. in Zeitschr. d. Allg. Oesterr. Apothekervereins 59 (1905) 944. Lubeit, Journ. Amer. Chem. Soc. 23 (1901) 682, verteilt 5 cm Milch über 5 g grobgepulvertem Kaliumsulfat und gibt 10 cm konzentrierter H_2SO_4 vorsichtig hinzu. An Stelle der Violettfärbung wird die Flüssigkeit bei Abwesenheit von Formaldehyd oder wenn weniger als 4 mg davon im Liter vorhanden sind, plötzlich braun und hierauf schwarz [Rosenheim, Analyst 32 (1907) 106; Acree, Journ. Biol. Chem. 2 (1906/07) 145; Eury, L'industrie laitière 31 (1906) 809; Jenkins, Ber. d. landwirtsch. Versuchstat. Connecticut (1901) 108; Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 5 (1902) 886; Williams u. Sherman, Journ. Amer. Chem. Soc. 27 (1905) 1497; Gabutti, Boll. chim. farm. 46 (1907) 349]. Von Lüberts Verfahren an beziehen sich alle erwähnten Methoden auf den Formaldehydnachweis in der Milch, so daß Näheres über die betreffenden Reaktionen schon von Teichert, Methoden zur Untersuchung von Milch- und Molkereiprodukten, Bd. VIII/IX der Sammlung: Die chemische Analyse, Stuttgart 1909, S. 171 ff., dargelegt worden ist.

¹⁾ Pharm. Zentralbl. 40, 101.

²⁾ Diese Verbindung wird durch Bleisuperoxyd und Essigsäure in das blaue Tetramethyldiamidobenzhydrol übergeführt [Trillat, Bull. Soc. Chim. Paris [8] 9 (1893) 305; Compt. rend 116 (1893) 891; Zeitschr. f. anal. Chem. 33 (1894) 85].

³⁾ Mc Crae, Analyst 36 (1911) 540

⁴⁾ Mai u. Rath, Archiv d. Pharm. 244 (1906) 300; Beckurts, Anal. Chem. f. Apotheker, 2. Aufl., Stuttgart 1908, S. 85, 232, gibt über den Morphin-nachweis mit Formalnischwefelsäure an, daß 2—3 Tropfen Formalin in 8 cm konzentrierter Schwefelsäure eine purpurrote Färbung geben, die über Blauviolett in Blau übergeht.

keit zur Trockene und versetzen den Rückstand mit 1 ccm des Reagens, welches auf 8 ccm Schwefelsäure 2 Tropfen 40%iger Formaldehydlösung enthält. Noch $\frac{3}{100}$ mg Morphin lassen sich an der eintretenden Violettfärbung erkennen und die Tiefe der Nuance kann im Vergleich mit Normallösungen zur kolorimetrischen Bestimmung des Morphins benutzt werden. Apomorphin gibt demgegenüber mit Formalinschwefelsäure eine braunrote, in Blaugrün übergehende Färbung¹⁾.

2. *Der Nachweis des Pilokarpins.* Nach Barral (loc. cit.) färbt sich Pilokarpin mit formaldehydhaltiger Schwefelsäure zunächst gelb, hierauf gelbbraun, blutrot und zuletzt braunrot.

3. *Der Nachweis von Salizylsäure.* Die freie Verbindung wie die Salizylate können durch die Rotfärbung erkannt werden, welche sie mit dem Kobertschen Reagens (3 Tropfen Formaldehyd in 3 ccm Schwefelsäure) zu liefern vermögen.

4. *Der Nachweis von Wasserstoffperoxyd.* Durch Zusatz von einem Tropfen schwacher Formalinlösung und konzentrierter Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 (in der gleichen Menge wie die zu untersuchende Milchprobe) erhält man nach Feder²⁾ allmählich in der Kälte, rasch beim Erhitzen auf 60°) prächtige blauviolette Töne. Die Reaktion dürfte in Zusammenhang stehen mit der von der Verfasserin⁴⁾ beobachteten „Peroxydase“-Reaktion, welche der Formaldehyd beim Zusammenbringen mit Wasserstoffperoxyd bzw. ozonisiertem Terpentinöl und einem Chromogen (Benzidin, Guajak tinktur) zu geben vermag. Das Chromogen könnte in der Milch in einer durch die starke Salzsäure spaltbaren Verbindung vorliegen, und durch das durch Addition von H_2O_2 an den Formaldehyd:



gebildete Peroxyd:

¹⁾ Beckurts, loc. cit. vorige Fußnote, S. 78, 231

²⁾ Feder, Zeitschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 15 (1908) 235.

³⁾ Bei starker Erhitzung (Kochen) kann sich auch normale Milch mit konzentrierter Salzsäure schmutzig violett verfärben, wie schon im Kapitel. Katalysen durch Wasserstoffionen erwähnt wurde.

⁴⁾ Woker, Ber. d. chem. Ges. 47 (1914) 1024; Zeitschr. f. allg. Physiol. 16 (1914) 350; Bericht in den Verhandlungen der schweizerischen naturforschenden Gesellschaft, September 1914.



würde die Oxydation zum Farbstoff erfolgen. Tatsächlich konnte Verfasserin auch durch tropfenweisen Zusatz von Chlorkalklösung zu einer mit konzentrierter Salzsäure etwas erwärmten Milch eine blauviolette Färbung in der Berührungszone ¹⁾ erhalten.

5. *Der Nachweis von Cholesterin.* Golodetz (loc. cit.) empfiehlt für den Nachweis des Cholesterins 1–2 Tropfen eines Gemisches von 30%iger Formaldehydlösung und Schwefelsäure oder Trichloressigsäure zu festem Cholesterin zu geben. Die auch für die Identifizierung von Cholesterin auf mikrochemischem Wege empfohlene Reaktion äußert sich bei der Schwefelsäureprobe in einer Schwarzbraunfärbung und bei der Trichloressigsäureprobe in einer Blaufärbung der untersuchten Substanz, wenn diese aus Cholesterin besteht.

6. *Der Nachweis von Proteinsubstanzen.* Auf Grund seiner Beobachtung, daß die Formaldehydverbindung von Protein mit konzentrierter Schwefelsäure unter Violettfärbung reagiert, versetzt Acree (loc. cit.) 0,01 g der zu prüfenden Substanz mit 0,1 ccm einer Formaldehydlösung von der Konzentration 1:5000 und überschichtet nach 2–3 Minuten mit $\frac{1}{2}$ ccm konzentrierter Schwefelsäure, worauf sich die Berührungszone blau färbt.

7. *Der Nachweis von Methylalkohol in Aethylalkohol.* Dem Nachweis von Methylalkohol in Aethylalkohol, auf Grund der Reaktion von Formaldehyd mit nitrihaltiger Salzsäure in Gegenwart von Eiweiß ²⁾ hat Voisenet ³⁾ folgende Form gegeben: Man verdünnt 10 ccm des auf einen Gehalt an Methylalkohol zu prüfenden Aethylalkohols mit 40 ccm Wasser, fügt 5 g Kaliumbichromat und 30 ccm 20gewichtsprozentige Schwefelsäure hinzu, schüttelt bis zur vollständigen Lösung des Kaliumbichromats und überläßt das Re-

¹⁾ Die Verhältnisse wurden ähnlich liegen wie bei dem Nachweis des Indikans (vgl. Kapitel III). Doch ist das Chromogen sicherlich vom Indoxyl verschieden, da der gebildete Farbstoff, der sich bei stärkerem Erhitzen der Milch schon mit konzentrierter Salzsäure allein zu bilden vermag, nicht durch Chloroform extrahierbar ist.

²⁾ Vgl. die Monographie von Bauer, Analytische Chemie des Methylalkohols (Sammlung Herz).

³⁾ Voisenet, Bull. Soc. Chim. Paris [8] 35 (1906) 748.

aktionsgemisch sich selbst, wobei die Alkohole in Aldehyde übergehen. Nun bringt man die Flüssigkeit in einen kurzhalsigen Kolben von 125 ccm, der ein 30 cm langes und 4 mm weites Ansatzrohr besitzt, das einen Kühler von 2 dm Länge passiert. Das Destillat wird in einen Meßzylinder von 50 ccm aufgefangen und so langsam destilliert, daß pro Stunde 30 ccm übergehen. Die ersten 30 ccm dürfen zur Untersuchung nicht verwendet werden. Die nächst übergehenden 20 ccm sind dagegen zur Prüfung sehr geeignet. Man schüttelt 4 ccm dieser Fraktion mit 1 ccm Eiweißlösung (1 Vol frisches Hühnereiweiß und $\frac{1}{2}$ Vol. Wasser) und 15 ccm der Nitritsäure, welches Reagens durch Mischen von 200 ccm reiner konzentrierter Salzsäure mit 20 ccm einer wäßrigen 3,6%igen Lösung von Kaliumnitrit erhalten wird. War der untersuchte Alkohol methylalkoholhaltig, so beobachtet man nun beim Erwärmen im Wasserbad auf 50° eine an die Gegenwart von Formaldehyd geknüpfte Violettfärbung. Der aus dem Aethylalkohol gebildete Azetaldehyd vermag dagegen bloß eine gelbe Nuance zu erzeugen. Sind 2% Methylalkohol vorhanden, so erhält man das Maximum der Violettfärbung. Beträgt der Methylalkoholgehalt mehr als 10%, so ist eine Aenderung der Mengenverhältnisse notwendig. Zwischen 0,1 und 10% ist dagegen die angegebene Vorschrift gut brauchbar. Auf alle Fälle empfiehlt es sich aber, einen Parallelversuch mit reinem Aethylalkohol anzustellen.

8. *Der Nachweis von Indol.* Nach Konto (loc. cit.) wird dieser Nachweis bei Untersuchungen von Eiweißspaltprodukten und Fäzes dadurch geführt, daß eine verdünnte Indollösung die Eigentümlichkeit besitzt, nach Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure und Formaldehyd eine violettrote Farbe anzunehmen. Gefaulte Eiweißlösungen werden zunächst koliert, dann destilliert, das Destillat mit Alkalilauge alkalisch gemacht, um das Phenol zurückzuhalten, hierauf nochmals destilliert und zu 1 ccm des Destillats 3 Tropfen 4%iger Formaldehydlösung und das gleiche Volumen konzentrierter Schwefelsäure gesetzt. Nach dem Mischen färbt sich die ganze Flüssigkeit schön violett. (Empfindlichkeitsgrenze: 1 g Indol pro 600 000—700 000 Wasser.)

9. *Der Nachweis von Guajakol.* Derselbe erfolgt durch die violette Färbung, welche diese Substanz beim Lösen in Formalinschwefelsäure liefert¹⁾.

¹⁾ Beckurts, Anal. Chem. f. Apotheker, 2. Aufl., Stuttgart 1908, S 95.

10. *Die Formolmitbildung.* Erwähnt sei ferner die zur Charakterisierung der Rohnaphta und ihrer Destillationsprodukte wichtige Formolmitbildung¹⁾ beim Zusammenbringen von Naphta, Formaldehydlösung und konzentrierter Schwefelsäure. Nach Nastukoff²⁾ wird die Reaktion so ausgeführt, daß man in einem Meßzylinder 20 bis 30 ccm des Oeles mit dem gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure mischt und 10—15 ccm Formaldehydlösung hinzusetzt. Dann schüttelt man tüchtig durch, kühlt nötigenfalls und gießt nach dem Verdünnen mit Wasser das Reaktionsgemisch in überschüssige Ammoniaklösung. Das abgeschiedene feste Produkt wird filtriert, mit Wasser gewaschen, mit Benzin nachgewaschen, zwischen Filtrierpapier abgepreßt und an der Luft bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das gefundene Gewicht, in Prozenten der angewandten Naphta ausgedrückt, wird als „Formolmitzahl“ bezeichnet. Die Formolmitbildung kann auch zur Trennung der gesättigten Kohlenwasserstoffe (welche das genannte Kondensationsprodukt nicht liefern) von den ungesättigten, zyklischen Kohlenwasserstoffen dienen sowie zur Prüfung der Kohlenwasserstoffe auf Reinheit.

II. Die Reaktionen von anderen Aldehyden und Ketonen.

1. *Die Alkaloidreaktion von Melzer.* Der im vorigen Abschnitt besprochenen Reaktion von C. Mai und Rath verwandt ist eine von Melzer³⁾ angegebene Alkaloidprüfungsmethode, welche einen allgemeineren Charakter trägt und auf dem Auftreten von bestimmten Färbungen beim Behandeln eines Alkaloids mit Benzaldehyd und Schwefelsäure beruht. Melzer gibt folgende Anweisung: Man bringt das zu identifizierende Alkaloid, am besten nur eine Spur davon, in ein auf weißer Unterlage stehendes Uhrglas von 5—6 cm Durchmesser, läßt dann einen Tropfen 20%iger, absolut-alkoholischer Benzaldehydlösung aus einem kleinen Augentropfglas auf das Alkaloid tropfen und fügt sofort einen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure hinzu. Es tritt dann nach kurzer Zeit die Erscheinung in der Weise

¹⁾ Das Formolmit genannte Kondensationsprodukt, welches je nach der Herkunft der Naphta in ganz verschiedenen Quantitäten gebildet wird, ist ein gelb bis gelbblichbrauner Körper von unbekannter Konstitution, der Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Schwefel enthält. Diese amorphe, unschmelzbare und in den gewöhnlichen Lösungsmitteln unlösliche Substanz wird vornehmlich von den weniger flüchtigen Fraktionen gebildet.

²⁾ Nastukoff, Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 36 (1904) 881.

³⁾ Melzer, Zeitschr. f. anal. Chem. 37 (1898) 651, 747.

auf, daß sich an den Stellen, wo sich Alkaloidspuren befinden, die betreffenden charakteristischen Färbungen entwickeln. Diese sind jedoch nicht beständig, sondern gehen, ebenso wie das Benzaldehyd-Schwefelsäuregemisch allein, allmählich vom Rand aus in eine blaß-rosa oder violette Nuance über, die nach und nach auf die gesamte Lösung übergreift. Es ist daher unbedingt notwendig, eine Kontrollprobe mit Schwefelsäure-Benzaldehyd allein gleichzeitig anzusetzen und damit zu vergleichen. Bei dieser Reaktion geben sich die verschiedenen Alkaloide und anderen Gifte durch die folgenden Nuancen zu erkennen:

Pikrotoxin: prächtige violettrote Färbung, die anfangs in Streifen auftritt, welche mehr und mehr die ganze Flüssigkeit durchsetzen.

Digitalin: mißfarbiger, gelbbrauner Ton.

Veratrin: Rotfärbung wie mit Salzsäure allein.

Delphinin: rotbraune Streifen.

Kodein: gelb bis blutrote Färbung.

Morphin: rot bis gelbrote Streifen.

Thebain: jedes Körnchen gibt einen dunkelbraunen Fleck.

2. Die Verwendung aromatischer Aldehyde für die Untersuchung der Spirituosen. v. Fellenberg¹⁾ hat darauf aufmerksam gemacht, daß von den bekannten Branntweinbestandteilen, die höheren Alkohole, die Terpene, die im Rum vorhanden sind sowie Aldehyd und Azetale mit Salzyaldehyd:



und Schwefelsäure Farbreaktionen zu geben vermögen²⁾.

3. Die Anwendung des Vanillinsalzsäurereagens. Diesen Reaktionen lassen sich die von Hartwich und Winkel³⁾ bei Phenolen,

¹⁾ v. Fellenberg, Chem.-Ztg. 34 (1910) 791; Mittell. f. Lebensmittelunters. u. Hygiene 1 (1911) 311.

²⁾ Eine weitere katalytische Funktion kommt der Schwefelsäure bei der Aufspaltung der Azetale zu, die nach v. Fellenberg (loc. cit.) erfolgen muß, bevor diese Körper wie die vorhin genannten durch alkalisches Silbernitrat zerstört werden können.

³⁾ Hartwich u. Winkel, Archiv d. Pharm. 242 (1904) 462; daselbst auch die älteste Literatur.

Gerbstoffen sowie aliphatischen Ketonen, auch Lävulose¹⁾, mit dem Vanillinsalzsäurereagens erhaltenen Farbenreaktionen (vgl. auch Chevall) anreihen, die analoge Reaktion von Rosenthaler²⁾ auf ätherische Öle, sowie die schon bei der Prüfung des Magensaftes auf freie Salzsäure erwähnte entsprechende Reaktion. Ferner hat Bohrisch³⁾ die zur Unterscheidung von natürlichem und künstlichem Kampfer benutzte Farbenreaktion des ersteren mit einem Gemisch von Schwefelsäure oder Vanillinsalzsäure⁴⁾ benutzt.

4. *Die Verwendung aromatischer Aldehyde für den Eiweiß-, Indol- und Skatolnachweis.* Rohde⁵⁾ bedient sich zum Nachweis von Eiweiß der Reaktion, welche aromatische Aldehyde, wie Vanillin, p-Dimethylamino- und p-Nitrobenzaldehyd, geradeso wie Formaldehyd und die im folgenden zu besprechende Glyoxalsäure mit dem Indolkern des Eiweiß zu geben vermögen. Steensma⁶⁾ hat die Methode durch Zusatz einer 1/10%igen Lösung von Natriumnitrit⁷⁾, welches ebenfalls mit dem Tryptophankomplex reagiert, modifiziert und für den Indol- und Skatolnachweis erweitert.

Für den Eiweißnachweis verfährt Steensma in der Weise, daß

¹⁾ Man vgl. mit der Selivanoffschen Reaktion

²⁾ Rosenthaler, Zeitschr. f. anal. Chem. 44 (1905) 294. Das Rosenthalersche Reagens besteht aus gleichen Volumen konzentrierter Schwefelsäure und Vanillinsalzsäure. Natürlicher Kampfer liefert, mit diesem Reagens behandelt, eine über Gelb in Blaugrün übergehende Färbung, während künstlicher eine weiße Kruste abscheidet.

³⁾ Bohrisch, Pharm. Zentralh. 26 (1885) 527.

⁴⁾ Natürlicher Kampfer in Stücken färbt sich bei 60° blaugrün, bei 70° blau und bei 100° wieder blaugrün. Pulverisierter Kampfer geht beim Erwärmen über Rosa in Grau und Grün über. Borneol wird erst schmutziggelb, dann blau. Künstlicher Kampfer färbt sich nicht.

⁵⁾ Rohde, Zeitschr. f. anal. Chem. 45 (1906) 404.

⁶⁾ Steensma, Zeitschr. f. physiol. Chem. 47 (1906) 25. Nach Steensma, Biochem. Zeitschr. 8 (1908) 212, kommt die Farbänderung mit Nitrit allein in Gegenwart von Mineralsäuren verlaufenden Reaktionen der heterozyklischen oder aromatischen Aldehyde mit Phenolen oder Verbindungen, welche die Gruppe $>C=CH-$ enthalten, zu. Ueber die Theorie dieser Reaktionen siehe Steensma, loc. cit.

⁷⁾ Von sonstigen analytischen Anwendungen des Natriumnitrits sei die Anwendung zum Nachweis von Salizylsäure erwähnt. Boicichio, Giorn. d. R. Soc. ital. d' Igiene (1902) 291, bedient sich hierzu folgender Vorschrift: Man verdünnt 5—6 ccm der zu untersuchenden Milch, fügt 5 Tropfen 10%iger Natriumnitritlösung und gleichviel Kupfersulfat hinzu und erwärmt. Ein Gehalt an Salizylsäure gibt sich noch bei einer Verdünnung von 1:20000 durch eine Rotfärbung der Flüssigkeit zu erkennen.

er die zu untersuchende Flüssigkeit mit einer 2%igen Lösung von p-Dimethylaminobenzaldehyd in 96%igem Alkohol kocht. Es tritt Rotfärbung ein, die nach dem Zusatz der Nitritlösung in ein intensives Blau umschlägt. Die Reaktion mit freiem Indol und Skatol tritt zum Unterschied von der genannten schon in der Kälte ein, offenbar aus dem Grunde, weil eine Loslösung des Tryptophan-komplexes aus dem schützenden Eiweißkern hier in Wegfall kommt. Auf Indol wie auf Skatol wird geprüft durch Zufügen von 1 Teil der Aldehydlösung zu 2 Teilen der zu untersuchenden Flüssigkeit. Bei dem tropfenweisen Zusatz von 25%iger Salzsäure und Nitritlösung färbt sich die Lösung wenn Indol zugegen ist rot, während Skatol bläuliche Färbungen gibt (blauviolett ohne Nitrit, dunkelblau mit Nitrit). Vanillin in 5%iger alkoholischer Lösung gibt mit Eiweiß die nämliche Färbung wie p-Dimethylaminobenzaldehyd, mit Indol eine orangerote und mit Skatol eine rotviolette bzw. blauviolette Färbung, während p-Nitrobenzaldehyd nur mit Eiweiß unter Grün- bzw. Dunkelblaufärbung reagiert.

5. *Die Reaktion von Adamkiewics und deren Anwendungsarten.* a) Der Eiweißnachweis. Wenn man die Eisessiglösung von entfettetem Eiweiß auf konzentrierte Schwefelsäure schichtet, so tritt nach Posner¹⁾ an der Berührungsstelle ein violetter Ring auf²⁾. Beim Umschütteln wird die ganze Lösung violett mit schwach grüner Fluoreszenz³⁾. Diese als Reaktion von Adamkiewicz⁴⁾ bekannte Eiweißprobe kann nach Hammarstens Vorschrift⁵⁾ auch in der Weise ausgeführt werden, daß man eine geringe Quantität des festen oder gelösten Eiweißes mit einer Mischung von einem Volumen konzentrierter Schwefelsäure mit 2 Volumen Eisessig zum Sieden erhitzt, wobei sich, gemäß einem Vorschlage von Wurster⁶⁾, ein Zusatz von

¹⁾ Posner, Virchows Archiv 104 (1886) 508.

²⁾ Bei umgekehrter Anordnung entstehen außerdem rote und grüne Ringe (siehe Cohnheim, Chemie der Eiweißkörper, Braunschweig 1900).

³⁾ Im Spektrum zeigt sich ein breites Band von Blau bis Gelb [siehe Kiukukenberg, Chemische Untersuch. 1 (1886) 100]. Der Farbstoff kann nach Michailow, Ber. d. chem. Ges., Ref. 17 (1884) 255, durch Ammonsulfat ausgesalzen werden.

⁴⁾ Adamkiewicz, Pfügers Archiv f. d. ges. Physiol. 9 (1874) 156; Ber. d. chem. Ges. 8 (1875) 161; Archiv f. experim. Pathol. u. Pharmacol. 3 (1875) 428, Zentralbl. f. d. med. Wiss. (1875) 856; Zeitschr. f. anal. Chem. 14 (1875) 196, 15 (1876) 467.

⁵⁾ Hammarsten, Pfügers Archiv 36 (1885) 389.

⁶⁾ Wurster, Zentralbl. f. Physiol. 1 (1887) 193

einigen Körnchen Kochsalz als geeignetes Mittel bewährt hat, die Reaktion schön und sicher zu gestalten¹⁾. Die Reaktion ist so empfindlich, daß sie noch mit wenigen Kubikzentimetern einer zweitausendfach verdünnten Hühnerealbuminlösung erhalten wird.

Träger dieser wichtigen Eiweißreaktion ist aber nicht die reine Essigsäure, sondern eine Verunreinigung derselben, die sich nach Previté Orton, Muriel Gwendolen Edwards und Harold King²⁾ durch Destillation über Phosphorpentoxyd eliminieren läßt. Diese wirksame Verbindung ist die Glyoxalsäure $\text{O}=\text{CH}-\text{COOH}$. Wie Hopkins gezeigt hat, besteht die Adamkiewiczzsche Reaktion in der Einwirkung der letztgenannten Verbindung auf den Indol (Tryptophan)-kern der Proteine.

b) Der Nachweis der Glyoxalsäure. Die Erkenntnis der Natur der Adamkiewiczschen Reaktion erschloß zugleich eine Nachweismethode der Glyoxalsäure sowie deren Kondensationsprodukte Alantoin und Oximinoessigsäure, welche die nämliche Reaktion zu geben vermögen. Eppinger³⁾ hat denn auch bei Zusatz einer 0,1%igen Indollösung und konzentrierter Schwefelsäure zu 0,00005 g Glyoxalsäure in 1 ccm Wasser gelöst, einen roten und bei Ersatz des Indols durch Skatol⁴⁾ einen anfangs grünlichen, dann in Rotviolett übergehenden Farbenring in der Berührungszone erhalten, und Inada⁵⁾, Dakin⁶⁾ und Schloß⁷⁾ haben diese Reaktion in der Harnanalyse verwertet. Um störende Harnfarbstoffe und Nitrite auszuschalten, führen die beiden ersteren die Reaktion am sauren Destillat des Harnes aus, während Schloß (loc. cit.) die folgende Ausführung empfiehlt:

Man versetzt hinreichend hellen Harn direkt mit einer vorrätig gehaltenen Lösung von 0,2 g Skatol in 100 ccm Wasser. Tritt kein Farbenring auf, so ist dies für das Fehlen von Glyoxalsäure beweisend. Bildet sich ein roter oder brauner Ring, so läßt man ca 20 ccm Harn mit seinem halben Volumen Tierkohle versetzt $\frac{1}{2}$ Stunde stehen, filtriert, fügt zu einem Teil des farblosen Filtrats 1—2 ccm ver-

¹⁾ Die Reaktion wird dagegen umgekehrt durch einen Zusatz von Salpetersäure gestört, wie Furfurolreaktionen durch oxydative Agenzien verhindert werden können.

²⁾ Orton, Edwards u. King, Journ. Chem. Soc. London 99 (1911) 1178.

³⁾ Eppinger, Hofmeisters Beitr. 6 (1904/05) 492.

⁴⁾ Methylindol läßt sich dagegen nicht an Stelle des Indols verwenden.

⁵⁾ Inada, Hofmeisters Beitr. 6 (1904/05) 492.

⁶⁾ Dakin, Journ. Biol. Chim. 1 (1907) 271.

⁷⁾ Schloß, Journ. Biol. Chim. 8 (1908) 449.

dünnte Schwefelsäure und stellt das gut durchgeschüttelte Reaktionsgemisch 10 Minuten lang in ein Wasserbad von 50°. Danach setzt man die Indolldösung zu. Gleichzeitig gibt man ungefähr 1 ccm Skatolldösung zu einem anderen Teil des Filtrats und untersucht sorgfältig mit konzentrierter Schwefelsäure. Tritt bei beiden Proben nach 2—3 Minuten eine scharfe Zonenreaktion ein, so ist Glyoxalsäure zugegen. Eine positive Skatolreaktion allein oder ein schwacher Ausfall der Indolreaktion bei negativem Ausfall der ersteren ist dagegen nicht beweisend. Die Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion beträgt 0,00001 g Glyoxalsäure in 1 ccm Harn.

Als eine Reaktion der Glyoxalsäure könnte vielleicht auch die rote Farbenreaktion angesehen werden, die eine wäßrige Thymolldösung beim Erwärmen mit $\frac{1}{2}$ Volumen Eisessig und 1 Volumen konzentrierter H_2SO_4 ¹⁾ zeigt.

6. *Die Einwirkung von Aldehyden auf Pyrrolkörper* vollzieht sich in Gegenwart von Spuren Salzsäure²⁾, eine Reaktion, die von Sobolewa und Zaleski³⁾ zur quantitativen kolorimetrischen Bestimmung⁴⁾ des Azetaldehyds und der Milchsäure in Vorschlag gebracht worden ist⁵⁾.

7. *Die Reaktion von Kreis.* Schon im 3. Kapitel (S 227 und 228) wurde dieselbe bei Besprechung der Baudouinschen Reaktion flüchtig gestreift. Die Beziehung, welche jene Reaktion und die ebenfalls dort erwähnte Bishopsche Reaktion⁶⁾ mit derjenigen von Kreis⁷⁾ verbindet, hat dieser Forscher in scharfsinniger Weise erkannt. Nach ihm besteht die Baudouinsche Reaktion in der Bildung eines roten Kondensationsproduktes des Furfurols mit dem Sesamol⁸⁾. Die Bishopsche Reaktion, welche nur alte, belichtete Sesamöle zu geben ver-

¹⁾ Beckurts, loc. cit S. 94.

²⁾ Colacicchi, *Atta d. Reale Accad. dei Lincei* Roma [5] 20 (1911) II, 312.

³⁾ Sobolewa u. Zaleski, *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 69 (1910) 441

⁴⁾ Der Aldehyd verursacht eine Rotfärbung der mit Salzsäure etwas angesäuerten alkoholischen Pyrrolldösung.

⁵⁾ Siehe ferner die Arbeit von H. Fischer u. Meyer Betz, *Zeitschr. f. physiol. Chem.* 75 (1911) 232, 76 (1911) 330, über das Wesen der Ehrlichschen Aldehydkondensation mit Pyrrolen in Gegenwart von Salzsäure oder Schwefelsäure.

⁶⁾ Bishop, *Journ. Pharm. Chim.* [5] 20 (1889) 244; *Vierteljahrsschr. f. Nahrungs- u. Genussm.* (1899) 434

⁷⁾ Kreis, *Chem.-Ztg* 23 (1899) 802, 26 (1902) 523, 897, 1014, 27 (1903) 816, 1030, Vortrag, gehalten vor der naturforschenden Gesellschaft Basel am 11. März 1908; *Verhandl. d. naturforschenden Gesellschaft Basel* 15, Heft 2.

⁸⁾ Ueber die Konstitution dieses Körpers (Methylenäther des Oxyhydrochims) siehe das Kapitel: Katalyse durch Wasserstoffionen, S. 228.

mögen, besteht in der Bildung eines grün gefärbten Kondensationsproduktes des Sesamols mit den im ranzigen Sesamöl vorhandenen Aldehyden beim Schütteln mit konzentrierter Salzsäure vom spez. Gewicht 1,19. Da Aldehyde auch in anderen Fetten und Ölen unter dem Einfluß des Lichtes entstehen, so vermögen auch diese die Reaktion zu geben, wenn ihnen frisches Sesamöl, das für sich allein eben wegen des Fehlens der Aldehyde mit Salzsäure keine Farbenreaktion gibt, zugesetzt wird. Mit solchen Aldehyden reagiert das Sesamol beim Schütteln mit der konzentrierten Salzsäure unter Blau-Grünfärbung. Während bei dieser als Bishop-Kreissche Reaktion bezeichneten Kondensation und bei derjenigen von Bishop nur die Aldehyd-, nicht aber die Phenolkomponente eine Veränderung gegenüber der Reaktion von Baudouin erfahren hat, wird bei der Reaktion von Kreis auch die Phenolkomponente variiert. Die Rolle des Sesamols vermögen hier solche Phenole zu übernehmen, welche, wie Kreis hervorhebt, zwei Hydroxyle in Metastellung besitzen, und zwar Resorzin, Phlorogluzin, Naphtoresorzin, Oxyhydrochinon, das dem Sesamol zugrunde liegende Phenol und das Pyrogallol. Die Eisetzbarkeit des Sesamols durch Phenole führte Kreis auf den Gedanken, daß das Sesamol phenolartigen Charakter trage. Hinsichtlich der Ausführung der Kreisschen Reaktion empfiehlt Kreis den Modus, welchen er in den Anträgen zur Revision des schweizerischen Lebensmittelbuches, betreffend Speisefette und Öle (1904), gegeben hat. Danach werden gleiche Volumteile Öl oder geschmolzenes Fett und Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 geschüttelt, 1 Volumteil einer 1%igen ätherischen Phlorogluzinlösung zugesetzt und wiederum geschüttelt. Hat das zu prüfende Fett jene Art des Verderbens durchgemacht, die durch die Bildung von Aldehyden charakterisiert ist, so tritt hierbei eine intensive Rotfärbung auf. In dem Vorschlag von Wiedmann¹⁾, demgegenüber Kreis, wie auch gegenüber Canzoneri und Perciabosco²⁾, seine Priorität auf der ganzen Linie betont, kann Kreis keinen Vorzug erblicken. Eine andere Frage ist, ob die Phlorogluzinreaktion mehr als die übrigen zu leisten vermag und ob nicht eine der anderen von Kreis bei seiner Modifikation der Reaktion von Bellier³⁾ vorgeschlagenen Anwendungsarten des Phloroglu-

¹⁾ Wiedmann, Zentschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 2 (1904) 186.

²⁾ Canzoneri u. Perciabosco, Chem. Zentralbl. 1904 I, 45.

³⁾ Bellier, Ann. Chim. anal. appl. 4 (1899) 217; Soltsien, Chem. Revue ab. d. Fett- u. Harzind. 15 (1908) 28; Zentschr. f. Unters. d. Nahrungs- u. Genussm. 17 (1909) 141 (Bemerkungen zu Belliers Reaktion).

zins¹⁾ vorzuziehen sei. Trotz der von Kreis besonders hervorgehobenen großen Farbenintensität der Phlorogluzinkondensation spricht, wie Ditz (siehe im folgenden und S. 579) gezeigt hat, gegen diese Reaktion, sofern sie unter Verwendung von Aether ausgeführt wird, die große Empfindlichkeit gegenüber dem Aetherperoxyd, eine Empfindlichkeit, die dem unter Violettfärbung mit den aldehydischen Ranzidatprodukten reagierenden Resorzin abgeht.

Aber nicht allein die beim Verderben von Fetten im Licht auftretenden Aldehyde, sondern auch die Aldehyde der Ligninsubstanz, die nach Graf²⁾ als Vanillin³⁾ und Methylfurfural anzusprechen wären, vermögen mit Phenolen gleichartige Farbenreaktionen zu geben. Kreis hat die weitgehende Analogie der Ligninreaktion mit der seinigen durch die folgende Nebeneinanderstellung, die mit der einzigen Ausnahme des Naphtoresorzins Farbenidentität zeigt, illustriert:

Phenol	Ligninreaktion	Kreisache Reaktion
Resorzin	violett	violett
Phlorogluzin	rot	rot
Pyrogallol	violett	violett
Oxyhydrochinon	grün	grün
Naphtoresorzin	violett	grün
Sesamol	grün	grün

Auch im Verhalten gegenüber Anilin⁴⁾ und Salzsäure⁵⁾ macht sich die nämliche Analogie geltend. Belichtetes Kottonöl gibt beim

¹⁾ Phlorogluzin in warm gesättigter benzolischer Lösung oder Phlorogluzin in Substanz mit und ohne Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff.

²⁾ Graf, Sitzungsber d. Akad. d. Wiss., Wien 23. Juni 1904; Chem.-Ztg 28 (1904) 677.

³⁾ Für die Annahme, daß Vanillin oder ein verwandter aromatischer Oxyaldehyd in der Ligninsubstanz vorhanden sei, konnte auch der Umstand sprechen, daß Verfasserin mit Holz oder Ligninsubstanz enthaltendem Papier die nämliche intensive Gelbfärbung beim Zufügen von Benzidinchlorid erhalten hat wie bei der Reaktion des Vanillins mit Benzidinchlorid [siehe Woker, Ber d. chem Ges 47 (1914) 1024].

⁴⁾ Das oben erwähnte, von der Verfasserin beobachtete Verhalten des salzsauren Benzidins gegenüber Holz, das mit die raschest ausfuhrbare Reaktion auf Lignin darstellt, wäre dieser Reaktion aller Wahrscheinlichkeit nach völlig an die Seite zu stellen. In dem einen wie in dem anderen Fall dürfte die Aminogruppe mit der Aldehydgruppe unter Wasserabspaltung reagieren.

⁵⁾ Ueber die Ausführung der Lignozellulosereaktion mit Anilinsulfat und Schwefelsäure siehe Classen, Handb. d. anal. Chem., 6. Aufl., Stuttgart 1906, S. 208, 219.

Schütteln mit einigen Tropfen Anilin und Salzsäure (spez. Gew. 1,19) die nämliche Gelbfärbung wie Lignin. Die nach dieser Analogie naheliegende Annahme, daß in ranzigem Fett die gleichen Aldehyde auftreten wie im Lignin, lehnt jedoch Kreis ab, wenigstens soweit es sich um das Vanillin handelt, da bei der Vanillin-Salzsäurereaktion, welche Hartwich und Winkel¹⁾ mit einer Anzahl Phenolen erhalten haben, nur rote oder violette Färbungen auftraten²⁾.

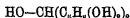
8. *Die Reaktionen der Ameisensäure in Gegenwart von Salzsäure.* Das niedrigste Glied der Fettsäurereihe, die Ameisensäure, verdankt dieser Stellung im System gewisse Eigentümlichkeiten, die den homologen Karbonsäuren fehlen, geradeso wie ja auch das im Grunde erste Glied der Alkoholreihe, das Wasser, eine Sonderstellung gegenüber seinen kohlenstoffhaltigen Abkömmlingen einnimmt. Die Konstitution der Ameisensäure:



zeigt das Vorhandensein der Aldehydgruppe:



und deren tatsächliche Existenz äußert sich in verschiedenen Reaktionen (Silberspiegelbildung usw.). Es seien daher auch Kondensationen, welche dieser Zwitterkörper, der zugleich Säure und Aldehyd ist, zu geben vermag, hier angeführt. So vereinigt sich nach Cross und Bevan³⁾ die Ameisensäure mit Resorzin unter Bildung von Dioxibenzhydrol:



mit Phlorogluzin zu Phlorogluzid und mit α -Naphthol zu einer entsprechenden Verbindung. Ähnlicher Art ist auch die Reaktion mit Zellulose.

9. *Der Nachweis des Cholins mittels Alloxan⁴⁾.* Im Anschluß an die Aldehydreaktionen möge diese in Gegenwart von Salzsäure

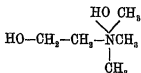
¹⁾ Hartwich u. Winkel, Archiv d. Pharm. 242 (1904) 462.

²⁾ Auch sind die bei Fetten indifferenten Stoffe: Thymol und Pyrogalloldimethyläther zu Farbenreaktionen befähigt.

³⁾ Cross u. Bevan, Journ. Chem. Soc. London 99 (1911) 1450.

⁴⁾ Ueber den Cholinachweis mit Alloxan und Salzsäure siehe Zetschr. f. anal. Chem. 46 (1907) 274.

sich vollziehende Ketonreaktion angeführt sein, die man durch Eindampfen von Cholin:



auf dem Wasserbad mit einer gesättigten Lösung von Alloxan erhält. Sie äußert sich in einer rotvioletten Färbung, die mit Alkalien in Blauviolett umschlägt. Eiweiß verhält sich analog.

Von großer Bedeutung sind ferner:

III. Farbenreaktionen mit Phenolen in Gegenwart von Säuren ¹⁾.

Unter den im vorigen Abschnitt besprochenen Kondensationen fanden sich eine große Zahl solcher, die wie die Kreissche Reaktion an die Gegenwart von Phenolen gebunden sind. Dieselben könnten daher mit demselben Recht an dieser Stelle eingeordnet werden.

Diesen Reaktionen, die sich zwischen zwei bekannten Komponenten vollziehen, reihen sich dann jene an, bei denen ein bekanntes Phenol in Gegenwart von Säuren mit einem unbekannten Paarling gefärbte Kondensationsprodukte liefert. Aus den zahllosen hierher gehörigen Reaktionen seien im folgenden eine Anzahl analytisch besonders wichtiger Typen herausgegriffen.

1. *Das Phlorogluzinsalzsäurereagens*. In seiner Wirkung der schon erwähnten Vanillinsalzsäure ²⁾ analog verhält sich das Wiesnersche Phlorogluzinsalzsäurereagens ³⁾, das als typischer Repräsentant der

¹⁾ Auch Phosphorsäure hat sich neben Salzsäure oder Schwefelsäure als kondensierender Katalysator bewährt. So bei den Kondensationen des Azetons zu Mesitylen, Mesityloxyd, Phoron und Kyhton. Wie Panchaiah u. Neogi, Journ. Chem. Soc. London 99 (1911) 1249, zeigte, kann die nach der Destillation zurückbleibende Phosphorsäure von Neuem benutzt werden, entsprechend den Eigenschaften eines echten Katalysators.

²⁾ Ueber die ebenfalls analogen Farbenreaktionen der ätherischen Öle mit Vanillinsalzsäure siehe Rosenthaler, loc. cit. S. 562. Das Reagens ist von Jolles, Zeitschr. f. anal. Chem. 45 (1906) 196, 46 (1907) 764, Zentralbl. f. innere Medizin (1905) Nr. 48, auch für den Pentosenachweis vorgeschlagen worden. Siehe hierüber wie auch über die Pentosereaktion mit Phlorogluzin und Salzsäure (bzw. Orzin und Salzsäure) den Abschnitt über die Furfuroleaktionen im Kapitel III dieses Bandes.

³⁾ Das Reagens wird nach Kobert dargestellt durch Lösen von 1 Teil Phlorogluzin in 10 Teilen Alkohol. Auf jeden Kubikzentimeter dieser Lösung

Polyphenolreagenzien gelten kann. Außer der bekannten Rotviolett-färbung verholzter Membranen (Lignozellulosereaktion¹⁾) und dem Form-aldehydnachweis von Goldschmidt²⁾) zeigte Kobert³⁾), daß ätherische Öle, welche die Allylgruppe enthalten, mit dem genannten Reagens eine rote Färbung⁴⁾) geben. Andere Allylverbindungen geben die nämliche Farbenreaktion⁵⁾). Mit der Eliminierung der Allylgruppe geht die Fähigkeit einer Verbindung, mit dem Phlorogluzinsalzsäure-reagens unter Rotfärbung zu reagieren, verloren⁶⁾). Eine analoge Reaktion auf die Allylgruppe ist, wie Kobert hervorhebt, die von Ihl⁷⁾) aufgefundene Reaktion mit Pyrrol, welche diejenigen ätherischen Öle geben, die Derivate des Allylbenzols sind. Die große Bedeutung dieser Reaktionen auf die Allylgruppe, insbesondere bei der Konstitutionsbestimmung hydroaromatischer Verbindungen, liegt auf der Hand.

2. *Das Phlorogluzinsalpetersäurereagens.* An erster Stelle ist hier anzuführen:

Die Reaktion von Bellier. Derselben kommt große analytische Bedeutung zu, da sie die einzige Farbenreaktion ist, die das Arachisöl

werden 9 cem konzentrierter Salzsäure gegeben und $\frac{1}{2}$ —1 cem der Mischung zu einigen Kristallen oder Tropfen des Untersuchungsmaterials gesetzt.

¹⁾ Wheeler, Ber d. chem. Ges 40 (1907) 1888, hat an Stelle des Phlorogluzinsalzsäurereagens eine Lösung von p-Nitranilin in Salzsäure empfohlen.

²⁾ Goldschmidt, Journ. f. prakt. Chem. 72 (1905) 588, siehe ferner Pharm. Zentralbl. 40, 101.

³⁾ Kobert, Zeitschr. f. anal. Chem. 46 (1907) 711.

⁴⁾ Eine Rotfärbung mit dem Phlorogluzinsalzsäurereagens hat schon Nickel, Farbenreaktionen der Kohlenstoffverbindungen, 2. Aufl. 1890, S. 29, beim Eugenol beobachtet [vgl. ferner die zum Nachweis des Chlornachstoffs benutzte Rotfärbung des Reagens mit Vanillin (Günzburgs Reagens), siehe z. B. Steensma, Biochem. Zeitschr. 8 (1908) 212; Sahli, Lehrb. d. klin. Untersuchungsmethoden, 6. Aufl. 1913, I, S. 590, siehe ferner Kapitel III (Magensaftuntersuchung)]. Der bei der Reaktion des Phlorogluzins mit dem Vanillin in Gegenwart von Säuren sich bildende Körper ist ein roter Triphenylmethanfarbstoff, das Phlorogluzinvanillin $C_{20}H_{18}O_8$ (Schmidt, zitiert nach Kobert, loc. cit.) Auch andere Farbenreaktionen hat Kobert (loc. cit.) bei verschiedenen Ölen gefunden. Anisöl, Bergamottöl, Kassaöl, Eukalyptusöl, Zitronellöl, Rosmarinöl und Krauseminöl wurden braunrot, natürliches Löffelkrautöl braun, künstliches weißlich-trüb, Mithammpfefferminöl blaßrot, amerikanisches Pfefferminöl schmutzigrot und japanisches Pfefferminöl blieb gelb.

⁵⁾ Z. B. Allylsulfid, Allylchlorid, Allylamin, Allylalkohol, Allylazetessigester, 4 Allylantipyrin, Diallylharnstoff, Zimtalkohol usw.

⁶⁾ Ätherische Öle, welche die Allylgruppe nicht enthalten, geben eine andere oder gar keine Färbung mit dem Reagens.

⁷⁾ Ihl, Chem.-Ztg. 14 (1890) 488

in Gemischen zu erkennen gestattet. Doch hat Kreis betont, daß auch diese Reaktion versagen kann, wenn ältere Öle zur Verfälschung des Olivenöls benutzt werden, da solche Öle die Belliersche Reaktion nicht oder nur sehr abgeschwächt zu geben vermögen. Die Abwesenheit des Arachisöls kann daher nur dann als sicher betrachtet werden, wenn das zu prüfende, die Bellierreaktion nicht zeigende Olivenöl, mit frischem Sesamöl geschüttelt, keine Grünfärbung zeigt.

Die Reaktion von Bellier gibt besonders in der von Kreis empfohlenen Modifikation, bei der eine 1%ige ätherische Phlorogluzinlösung zur Verwendung gelangt, eine sehr intensive und beständige rote Färbung, die sich nach Kreis zur kolorimetrischen Bestimmung eignet. Doch könnte auch hier das im gestandenen Aether sich bildende Peroxyd die nämliche störende Wirkung besitzen wie bei der Reaktion von Kreis. Man kann daher das von Bellier (loc. cit.) selbst empfohlene Resorzin oder andere gegenüber dem Peroxyd weniger empfindliche Phenole, welche zwei Hydroxylgruppen in Metastellung besitzen, verwenden. Was die Ausführung der Reaktion betrifft, so wird das zu prüfende Olivenöl nach den Angaben von Bellier mit gleichen Raumteilen einer kalt gesättigten benzolischen Lösung von Resorzin oder anderen Phenolen mit zwei OH-Gruppen in Metastellung und reiner, salpetrigsäurefreier Salpetersäure vom spez. Gew. 1,38 geschüttelt. Ist das Olivenöl rein, so entsteht hierbei keine Färbung. In Gegenwart von Sesamöl, Baumwollsamensöl, Eidnußöl, Nußöl, Mohnöl, Leinöl, Rizinusöl, Pfirsichkernöl und Mandelöl tritt dagegen eine intensive, rasch abflauende Violettfärbung auf¹⁾

Zur Unterscheidung von Mandel-, Aprikosen- und Pfirsichkernöl dient ebenfalls eine ätherische Phlorogluzinlösung und Salpetersäure vom spez. Gew. 1,45. Reines Mandelöl färbt sich in Berührung mit dem Reagens nicht, ein Gemisch von Pfirsichkern- und Mandelöl nimmt dagegen, ebenso wie eine Mischung von gleichen Teilen Schwefelsäure, Salpetersäure und Wasser Rotfärbung an²⁾.

¹⁾ Die Reaktion ist nicht an das Vorhandensein des das Benzol begleitenden Thiophens gebunden, wie dies Kreis in Analogie zu der von ihm entdeckten außerordentlich empfindlichen Faubenreaktion (Violettfärbung) des Thiophens mit Thallinbase in Petroläthylösung in Gegenwart von Salpetersäure anfangs vermutete [siehe hierüber Kreis, Chem.-Ztg. 26 (1902) 528]. Derselbe, Ebenda 23 (1899) 802, 897, hat auch, wie schon oben erwähnt, darauf hingewiesen, daß die Reaktion von Bellier ganz ausbleiben kann oder nur schwach und nach längerem Schütteln auftritt. Solche Öle zeigen dann, mit frischem Sesamöl vermischt, nach Kreis (loc. cit.) die Bishopsche Reaktion.

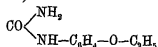
²⁾ Lewkowitsch, Zeitschr. d. Allg. Oesterr. Apothekervereins 58 (1904) 258.

Diesen Reaktionen mit einer unbekannten Komponente möge noch eine folgen, bei der zwei Körper von bekannter Konstitution miteinander reagieren.

3. *Die Reaktion zwischen Saccharin und Resorzin.* In Gegenwart einiger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure vollzieht sich auch die analytisch nicht unwichtige Reaktion zwischen Saccharin und Resorzin oder deren Umwandlungsprodukten. Man erhält dabei erst eine gelbrote, dann eine dunkelgrüne Färbung; nach dem Lösen in Wasser (die Flüssigkeit muß zuvor erkaltet sein) und Uebersättigen mit Natronlauge fluoresziert das Reaktionsgemisch intensiv grün¹⁾.

IV. Farbenreaktionen mit Aminen in Gegenwart von Säuren.

1. *Der Nachweis von Dulzin.* Den Uebergang von den Phenolreaktionen zu diesen bildet die von Wender²⁾ zum Nachweis von Dulzin (Phenetokarbamid):



in Substanz empfohlene Probe mit Phenol und konzentrierter Schwefelsäure, nach vorausgegangener Behandlung mittels rauchender Salpetersäure.

2. *Die Methode von Manseau³⁾ zur Unterscheidung von Heroin und Morphin mittels Hexamethylentetramin und Schwefelsäure.* 2 ccm einer 5%igen Lösung von Hexamethylentetramin in Schwefelsäure reagiert, mit Heroin versetzt, sofort mit einer goldgelben Färbung, die über Safrangelb in Dunkelblau übergeht. Morphin gibt im Gegensatz zu der mit Heroin identischen Reaktion mit Formaldehyd mit dem Reagens eine deutlich von der Heroinreaktion unterschiedene Violett-färbung, die allmählich einer blauen Farbe weicht. Narkotin und Narzein verhalten sich dem Heroin ähnlich, ohne daß auch hier eine Verwechslung zu befürchten ist. Apomorphin wird braunviolett, Kodein dunkelgrün.

Des weiteren sind hier zu nennen die in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure verlaufenden Oxydationen:

Der Salpetersäure-, Unterchlorigsäure- und Chloratnachweis durch

¹⁾ Beckurts, loc. cit. S. 99.

²⁾ Wender, Pharm. Post 26 (1898) 269.

³⁾ Manseau, Zeitschr. d. Allg. Oesterr. Apothekervereins 57 (1903) 982.

die Farbenreaktionen mit Anilinsulfat und konzentrierter Schwefelsäure; die von Laar¹⁾ zur Prüfung auf die oxydierende Wirkung einer Verbindung vorgeschlagene Färbung mit Diphenylaminsulfat und Schwefelsäure²⁾ und eine in Säuregegenwart verlaufende Reaktion mit Nitrobenzol, die H. Wolff³⁾ benutzt, um Kienöl in Terpentinöl nachzuweisen⁴⁾.

V. Farbenreaktionen mit Säuren.

1. *Der Nachweis von Menhadentran in Dorschlebertran.* Diesem Zweck dient die Feststellung von Hoppenstedt⁵⁾, daß Menhadentran mit Salzsäure geschüttelt, eine grüne Färbung⁶⁾ gibt, während sich der Dorschlebertran mit Schwefelsäure rötet.

2. *Alkaloidreaktionen.* Auch der Kodeinnachweis von Schulz⁷⁾ sei hier genannt, der darin besteht, daß sich in konzentrierter Schwefelsäure farblos gelöstes Kodein beim Zusatz von Salpetersäure zur erkalteten Lösung blutrot färbt sowie die analogen Farbenreaktionen anderer Alkaloide. So nimmt eine farblose Lösung von Veratrin in konzentrierter Salzsäure beim Erwärmen nach einiger Zeit eine intensiv rote Färbung an⁸⁾, und sehr geringe Morphinmengen geben sich durch eine Purpurfärbung zu erkennen, wenn man die fragliche Substanz in konzentrierter Salzsäure löst, mit etwas konzentrierter Schwefelsäure versetzt und bei 100—120° eindampft⁹⁾. Durch Zusatz von Salzsäure und nachherige Neutralisation mit Natriumbikarbonat geht die Purpurfarbe in ein beständiges Violett über, das nach der Zugabe einer konzentrierten Lösung von Jod in Jodwasserstoff in Grün umschlägt. Beim Ausschütteln mit Aether nimmt

¹⁾ Laar, Ber. d. chem. Ges. 15 (1882) 2086.

²⁾ de Koninck, Lehrb. d. qual. u. quant. chem. Analyse, Bd 2, Berlin 1904, S. 702

³⁾ H. Wolff, Farbenzeitung 17 (1911) 21, 78.

⁴⁾ Man setzt 5 Tropfen Nitrobenzol zu 5 ccm des auf einen Kienölzusatz zu prüfenden Terpentins und hierauf 2 ccm 25%ige Salzsäure. Reines Terpentinöl ist nach 10 Sekunden langem Kochen der Mischung hell geblieben, während kienölhaltige Proben sich dabei braun bis schwarz verfärben.

⁵⁾ Hoppenstedt, Journ. Amer. Leather chem. Assoc., Dezember 1910; Collegium (1911) 169.

⁶⁾ Der Farbstoff läßt sich extrahieren

⁷⁾ W. K. Schulz, Chem.-Ztg., Rep. 28 (1904) 233.

⁸⁾ Classen, loc. cit. S. 274.

⁹⁾ Classen, loc. cit. S. 262; siehe auch Beckurts, Anal. Chem. f. Apotheker, 1908, S. 85.

derselbe Purpurfarbe an. Kodein zeigt ein analoges Verhalten; durch Aether kann es jedoch vom Morphin getrennt werden (Pellagri). Auch die von verschiedenen Seiten mittels arsensäurehaltiger Schwefelsäure zum Nachweis von Opiumalkaloiden vorgeschlagenen Farbenreaktionen mögen hier angeführt sein, wenngleich der Einfluß der arsensäurehaltigen Schwefelsäure im wesentlichen in einer Oxydation bestehen dürfte. Donath ¹⁾ hat zur Ergänzung der Tattersallschen Reaktion ²⁾ zwei Morphinreaktionen beschrieben, von denen die eine in einer in Dunkelbraunrot übergehenden Blauviolettärbung ³⁾ beim Erhitzen des sorgfältig zerriebenen Gemisches von ungefähr 1 mg Morphin mit 8 Tropfen konzentrierter Schwefelsäure und einem kleinen Körnchen Kaliumarsenat besteht ⁴⁾.

Rosenthaler und Türk ⁵⁾ haben sich ebenfalls der prächtigen und sehr andauernden Farbenreaktionen mittels arsensäurehaltiger Schwefelsäure zur Ermittlung von Opiumalkaloiden bedient. Reichard ⁶⁾ führt die Probe in der Weise aus, daß er Arsenik oder Arsenpentoxyd gelinde mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt und Morphin oder seine Salze zugibt. Es entsteht dann eine haltbare Purpurfärbung.

Zum Schluß sei noch einiger mittels Kolchizin ausgeführter Proben zum Nachweis freier Säuren gedacht, welche nach Mohr ⁷⁾ von anorganischen Säuren hervorgerufen, von organischen dagegen verhindert werden sollen, sowie ein umgekehrtes Verhalten, welches Flückiger ⁸⁾ beschreibt: Das Gemisch einer ganz frisch mit aus-

¹⁾ Donath, Journ. f. prakt. Chem. 33 (1886) 563.

²⁾ Chem News 41 (1880) 63.

³⁾ Beim vorsichtigen Verdünnen mit Wasser erhält man zunächst eine rötliche Färbung, die bei weiterem Verdünnen in Grün umschlägt. Beim Schütteln der Flüssigkeit mit Chloroform gibt dieselbe einen intensiv violetten, beim Schütteln mit Aether einen violettrot erscheinenden Farbstoff ab, während die Flüssigkeit selbst eine braune Färbung aufweist. Dehydromorphin gibt unter den gleichen Bedingungen wie Morphin schmutzigrüne, beim Erwärmen braun werdende Nuancen. Beim Verdünnen mit Wasser wird die Farbe grün.

⁴⁾ Bei der zweiten von Donath vorgeschlagenen Reaktion wird an Stelle des Arsenats eine Kaliumchloratlösung 1:50 benutzt [Reagens von Vitali, Ber. d. chem. Ges., Ref. 14 (1881) 1583]. Morphin wird grasgrün, Dehydromorphin braungrün gefärbt.

⁵⁾ Rosenthaler u. Türk, Apotheker-Ztg. 19 (1904) 186.

⁶⁾ Reichard, Süddeutsche Apotheker-Ztg.; siehe Zeitschr. d. Allg. Oester. Apothekervereins 59 (1905) 165.

⁷⁾ Mohr, Zeitschr. f. anal. Chem. 13 (1874) 321.

⁸⁾ Flückiger, Neues Repert. f. Pharm. 25 (1876) 18.

gekochtem, kaltem Wasser bereiteten Gallussäurelösung mit Ferrosulfat färbt sich nur ganz allmählich beim Stehen an der Luft violett; sofort tritt dagegen die violette Farbe auf, wenn man etwas Natriumazetat zusetzt. Die Färbung wird durch geringe Mengen Mineralsäure zum Verschwinden gebracht. Man kann die Reaktion zum Nachweis von Mineralsäuren in Essig benutzen, indem man sich, wie angegeben, eine violette Mischung von Ferrosulfat, Gallussäure und Natriumazetat herstellt und den zu prüfenden Essig hinzufügt. Ist derselbe rein, so bleibt die Farbe bestehen. Enthält er dagegen Mineralsäure, so verschwindet die Farbe. Die Reaktion erweckt den Eindruck, als ob sie geradeso wie viele fermentative Vorgänge ein Optimum für die katalytische Wirksamkeit der Wasserstoffionen bei dem vorliegenden Oxydationsvorgang besäße; dies um so mehr, als nach der Auffassung von Flückiger die aus dem Natriumazetat in Freiheit gesetzte Essigsäure das rasche Auftreten der Violett-färbung bedingen würde. Diese Deutung scheint mir jedoch den Tatsachen nicht zu entsprechen, da v. Fellenberg (nach mündlicher Mitteilung des Herrn Dr. v. Fellenberg) genau die gleiche Beschleunigung der Violett-färbung einer Gallussäurelösung durch Ferrosulfat in Gegenwart verschiedener anderer Salze konstatieren konnte. Außer beim Natriumazetat erhielt er eine sofortige Färbung bei Zusatz von Natriumsulfid, Dinatriumphosphat und Natriumkarbonat. Da dies Salze sind, die mehr oder weniger ausgesprochen alkalisch reagieren, so vermutete ich, daß die Erscheinung auf eine Beschleunigung des Oxydationsvorgangs durch freie Hydroxylionen zurückzuführen sei, und in der Tat konnte v. Fellenberg auch mit Natronlauge sofortige Blaufärbung des Gallussäure-Ferrosulfatgemisches erzielen. Ist diese Erklärung richtig, dann würde die Wirkung des Natriumazetats für sich allein in der Bildung von Hydroxylionen bestehen, und im Gemisch mit Essigsäure wäre weiterhin der enorme dissoziationszurückdrängende Einfluß des gleichnamigen Ions verantwortlich zu machen; denn die minime Azidität eines Essigsäureazetatgemisches würde für eine Zerstörung der entstandenen Tinte nicht ausreichen sein.

VI. Farbenreaktionen mit konzentrierter Schwefelsäure allein.

Ja selbst eine Farbenreaktion mit konzentrierter Schwefelsäure allein dient in sehr vielen Fällen zur Charakterisierung einer Substanz. Wie weit solche Reaktionen in das Gebiet der Katalyse hineinspielen, bleibe dahingestellt.

Im Gebiet der Alkaloide haben unter vielen anderen Pictet und Gams¹⁾ bei ihrer Berberinsynthese diese Farbenreaktion mit herangezogen, und bei den Untersuchungen v. Kostaneckis und seiner Schüler in der Flavon- und Xanthonreihe bildete die Lösungsfarbe und Fluoreszenz in konzentrierter Schwefelsäure eines der Kriterien dafür, ob ein synthetisiertes Produkt als identisch mit einem natürlich vorkommenden Körper dieser Gruppen anzusprechen sei oder nicht.

Des weiteren gehört hierher der *Nachweis von Caulophyllin*. Gilbard²⁾ dampft zur Ermittlung dieser Substanz 5 ccm der alkoholischen Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne, verrührt den Rückstand mit 1 ccm Wasser, setzt allmählich 2 ccm Schwefelsäure zu und rührt um. Nach 5 Minuten tritt eine stark purpurblaue bis rote Färbung auf.

Ferner sei erwähnt die Reaktion des Leinöls mit konzentrierter Schwefelsäure, bei der nicht sowohl die über Purpurrot und Violett in Schwarz übergehende Verfärbung, nicht sowohl die von Sacc³⁾ bei diesem Prozeß beobachtete Abspaltung von Glycerin wie auch von schwefliger Säure und Ameisensäure analytische Verwendung gefunden hat, sondern die Reaktionswärme, die beim Leinöl größer ist als bei der analogen Reaktion der übrigen fetten Öle und daher von Maumené⁴⁾ zur Unterscheidung der Öle und zum Nachweis von Verfälschungen in Vorschlag gebracht worden ist⁵⁾. Ebenso gehört hierher die grüne, einige Minuten anhaltende Färbung, welche Maisöl beim Versetzen mit konzentrierter Schwefelsäure gibt und die Violettfärbung, die das nämliche Öl bei Zusatz eines Tropfens konzentrierter Schwefelsäure zu seiner Lösung in Schwefelkohlenstoff binnen 24 Stunden zu liefern vermag⁶⁾.

Den besprochenen Farbenreaktionen kann die vermehrte Peroxydbildung angereicht werden, welche Ditz⁷⁾ bei seiner im folgenden

¹⁾ Pictet u. Gams, Compt. rend. 153 (1911) 886; Ber. d. chem. Ges. 44 (1911) 2480.

²⁾ Gilbard, Analyst 36 (1911) 270.

³⁾ Sacc, Ann. Chem. 51 (1844) 214.

⁴⁾ Maumené, Compt. rend. 35 (1832) 572.

⁵⁾ Die „Maumenézahl“ oder „Thermozahl“ geht nach Fahrion, *Chimie der trocknenden Öle*, Berlin 1911, S. 17, der Jodzahl parallel, ist aber, wie dieser Forscher, gestützt auf Untersuchungen von Tortelli, Journ. d. russ. physik.-chem. Ges. 24 (1892) 515, angibt, viel weniger zuverlässig, werden doch für das Leinöl Schwankungen der Maumenézahl von 90—145 angegeben.

⁶⁾ Siehe Fahrion, loc. cit. vorige Fußnote, S. 89

⁷⁾ Ditz, Chem.-Ztg. 31 (1907) 844.

besprochenen Untersuchung über die Einwirkung von Ammoniumpersulfat auf Zellulose¹⁾, Zink, Zinn oder Antimon²⁾ in Gegenwart von Schwefelsäure festgestellt hat. Da Ditz³⁾ die Wirkung einer Erhöhung der Zersetzungsgeschwindigkeit des Ammoniumpersulfats unter dem Einfluß der Säure zuschreibt, so darf in diesem Fall von einer Schwefelsäurekatalyse gesprochen werden.

Die Induktionen.

Auf jene Reaktionen, bei denen der Beschleuniger eine Veränderung erleidet, kann hier nur mit wenig Worten eingegangen werden, soweit nicht eine Einordnung solcher Fälle in die vorhergehenden Kapitel möglich gewesen ist, wie z. B. bei den im Kapitel: „Katalyse durch Hydroxylionen“ abgehandelten Zuckerreaktionen.

Vor allem wären an dieser Stelle die Halbkatalysen oder Induktionen zu nennen, bei denen ein Peroxyd eine Rolle spielt. Schon der Umstand, daß die Reaktion, welche zur Bildung eines solchen und damit zur „Induzierung“ eines Oxydationsvorgangs führt⁴⁾, zeitlich sehr erheblich von der Sekundäroxydation getrennt verlaufen kann, wenn das oxydable Substrat nicht von Anfang an mit dem Autoxydator in Berührung steht, sondern erst nach dessen Umwandlung in das Peroxyd demselben beigemischt wird, dürfte von vielen als ausreichend angesehen werden, um für einen großen Teil solcher Induktionen eine völlige Loslösung von den Katalysen zu verlangen. Wenn man auch eine solche prinzipielle Scheidung zweier nur infolge eines unwesentlichen Nebenumstandes voneinander differierender Erscheinungsgruppen ablehnt, so rechtfertigt doch andererseits die Bearbeitung, welche den Peroxyden in einem besonderen Band der vorliegenden Sammlung zuteil werden soll, die aphoristische Kürze, mit welcher dieses Gebiet im Zusammenhang mit der Katalyse dargestellt wird.

Auch hier ist es Schönbein gewesen, der die Tragweite der von ihm aufgefundenen Ozonisierung auch für die analytische Chemie erkannt hat.

Ozon selbst oder auch andersartiger bei der Oxydation des

¹⁾ Ditz, Chem.-Ztg. 31 (1907) 888; Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 78 (1908) 852 ff.

²⁾ Ditz, Journ. f. prakt. Chem. 78 (1908) 854, 355.

³⁾ Ditz, Chem.-Ztg. 31 (1907) 857.

⁴⁾ Siehe darüber im *Allg. Teil* das Kapitel Den katalytischen verwandte Erscheinungen.

feuchten Phosphors gebildeter aktiver Sauerstoff ist die Ursache für die induzierte Oxydation des Kohlenoxyds, Wasserstoffs und anderer Gase, welche von Boussingault¹⁾, Baumann²⁾ und Leeds³⁾ bei der Berührung der erwähnten Gase mit Phosphor beobachtet worden ist⁴⁾. Die induzierte Verbrennung verläuft jedoch nur relativ langsam, so daß sie die schöne Lindemannsche Methode der Sauerstoffbestimmung⁵⁾ nicht in nennenswerter Weise zu stören vermag.

Schönbein⁶⁾ selbst bediente sich des ozonisierten Terpentinöls und des Aethers zur Entscheidung, ob der bei der gerichtlichen Arsenprobe erhaltene Metallbeschlag diesem Metall oder dem Antimon zuzuschreiben sei, da ein dünnerer Arsenfleck schon 10—15 Minuten nach dem Uebergießen mit insolierem Terpentinöl verschwunden ist, während ein Antimonfleck mehrere Tage zu seiner Lösung bedarf. Schönbein ist es auch, dem wir an erster Stelle die Einführung des Terpentinöls für den Peroxydasenachweis mittels Guajak-tinktur oder anderen oxydablen Substanzen und damit für eine ganze Serie analytisch fruchtbarster Reaktionen verdanken⁷⁾. Fast vergessen wurden demgegenüber die analogen Wirkungen, welche der gestaudene Aether auszuüben vermag. Es war Ditz⁸⁾ vorbehalten, dieselben neuerdings nachdrücklich hervorzuheben und deren analytische Bedeutung darzutun. Er wies darauf hin, daß die blaue, durch Lösen von Kobaltoxydul in konzentrierter Kalilauge erhaltene Flüssigkeit durch einige Tropfen des peroxydhaltigen Aethers unter Abscheidung eines braunen Niederschlags entbläut wird; daß eine Lösung von Phlorogluzin in solchem Aether, mit konzentrierter Salzsäure geschüttelt, eine schöne, dunkelrotbraune, zur Auffindung des Aethylperoxyds auch neben Wasserstoffperoxyd⁹⁾ sehr geeignete Färbung gibt, während bei der schon erwähnten Reaktion, welche Kreis¹⁰⁾

¹⁾ Boussingault, Compt. rend. 58 (1864) 777.

²⁾ Baumann, Ber. d. chem. Ges. 16 (1883) 2146, 17 (1884) 288.

³⁾ Leeds, Chem. News 48 (1883) 25.

⁴⁾ Siehe die gegenteiligen Angaben von Remsen u. Keiser, Amer. Chem. Journ. 4 (1888) 454.

⁵⁾ Siehe das vorletzte Kapitel.

⁶⁾ Schönbein, Journ. f. prakt. Chem. 66 (1855) 270.

⁷⁾ Siehe die zweite Abteilung des Spez. Teils der Katalyse: Biologische Katalysatoren im Abschnitt Oxydasen.

⁸⁾ Ditz, Chem.-Ztg. 25 (1901) 111, 29 (1905) 705; Ber. d. chem. Ges. 38 (1905) 1409.

⁹⁾ Das letztere wirkt nur schwach oxydierend.

¹⁰⁾ Kreis, Chem.-Ztg. 26 (1902) 897, 1014, 27 (1903) 816, 28 (1904) 956.

zur Prüfung auf ein Verdorbensein von Fetten und Ölen empfohlen hat¹⁾, die Rotfärbung mittels ätherischer Phlorogluzinlösung und Salzsäure und die analogen Farbenreaktionen auf Sesamöl²⁾ ausbleiben, wenn der Aether³⁾ peroxydhaltig ist⁴⁾. Ditz gibt daher dem vermöge der beiden Hydroxylgruppen in Metastellung zu der nämlichen Reaktion wie das Phlorogluzin befähigten Resorzin den Vorzug.

Ditz⁵⁾ war es ferner, welcher die eigentümliche, durch die Entwicklung eines intensiv riechenden, die Schleimhäute reizenden Gases und die durch die Abscheidung von Jod aus Jodkalium sich verratende Sauerstoffaktivierung beim Kochen einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Ammoniumpersulfat⁶⁾ mit Zellulose⁷⁾ beobachtete, eine Aktivierung, die bei Abwesenheit von Zellulose oder bei Abwesenheit von Schwefelsäure gänzlich ausbleibt oder nur schwach zutage tritt⁸⁾.

Was den Chemismus der Reaktion betrifft, so hat Ditz diese eigentümliche Peroxydbildung mit einem gleichzeitig auftretenden Aldehyd, der Oxyzellulose⁹⁾, an deren Gegenwart das Reduktions-

¹⁾ Man schüttelt das geschmolzene Fett mit demselben Volumen Salzsäure vom spez. Gew. 1,19, fügt 1 Volumteil einer 1%igen ätherischen Phlorogluzinlösung hinzu und schüttelt wieder.

²⁾ Es kommen in Betracht die Reaktion mit 1%igem Phlorogluzin oder Resorzin mit konzentrierter Schwefelsäure und die Bishopsche Reaktion (Blaugrünfärbung beim Schütteln mit konzentrierter Salzsäure).

³⁾ Gestandenes Azeton verhält sich nach Ditz dem Aether analog.

⁴⁾ Es ist für die Reaktionsverhinderung gleichgültig, ob der als Lösungsmittel verwandte Aether peroxydhaltig ist oder ob solcher Aether erst nachträglich zugesetzt wird.

⁵⁾ Ditz, Chem.-Ztg. 31 (1907) 838; Journ. f. prakt. Chem. 78 (1908) 843

⁶⁾ Kaliumpersulfat an Stelle des Ammoniumpersulfats gibt unter den gleichen Bedingungen weit weniger Peroxyd.

⁷⁾ Wie schon auf S. 577 erwähnt wurde, hat Ditz auch für Zink, Zinn und Antimon ein der Zellulose analoges Verhalten festgestellt und als Erklärung hierfür an die Bildung von Zinkperoxyd [de Forcrand, Compt. rend. 134 (1902) 601; v. Foregger u. Philipp, Journ. Soc. Chem. Ind. 25 (1906) 298 und loc. cit. im *Allg. Teil*] bzw. Zindioxyd gedacht.

⁸⁾ Ueber aktiven Sauerstoff bei gebleichten Leinwand und Baumwolle siehe Cross u. Bevan, Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins der Zellstoff- und Papierchemiker am 22. November 1906, Zeitschr. f. angew. Chem. 20 (1907) 570; La Cellulose, Paris 1900, S. 859, Zimmermann, Zeitschr. f. angew. Chem. 20 (1907) 1280; de Micheli, Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem. 2 (1908) 487; Schwalbe, Zeitschr. f. angew. Chem. 20 (1907) 2166, Heinke, Chem.-Ztg. 31 (1907) 974

⁹⁾ Vgl. über den Aldehydcharakter der Oxyzellulose Flint, Dissert., Göttingen 1892, S. 52; Tollens, Ber. d. chem. Ges. 34 (1901) 1434, Nastukow,

vermögen gegenüber dem Neßlerschen Reagens in der Kälte gebunden ist, in Zusammenhang gebracht, wie auch bei zahlreichen Autoxydationsvorgängen das für die Bildung eines Aldehydperoxyds¹⁾ sprechende gleichzeitige Vorkommen von Aldehyden und Peroxyden erwiesen ist. Demgemäß fand Ditz bei seiner S. 567, 579 erwähnten Untersuchung über die Ranziditätsvorgänge der Fette neben der Aldehydreaktion mittels Phlorogluzin oder Resorzin die die Sauerstoffaktivierung kennzeichnende (auch von H. S. Walker²⁾ beim Kokosnußöl beobachtete) Ausscheidung von Jod aus Jodkalium und bei der Oxydation des Naphtalins mittels Formaldehyd und konzentrierter Schwefelsäure usw. vermutet er³⁾ ebenfalls die Beteiligung eines intermediär entstehenden Aldehydperoxyds, was durch die schon im *allgemeinen Teil* besprochenen zahlreichen, den hier erwähnten analogen „Induktionerscheinungen“⁴⁾ nur gestützt wird.

Endlich kann der im zweiten Teile dieses Werkes eingehend erörterte, mutmaßliche Mechanismus der Oxydaserwirkung als eine weitere, den Beobachtungen von Ditz verwandte Erscheinung genannt werden, während der von Ditz betonte Zusammenhang von Aldehyd und Peroxyd zugleich geeignet ist, auf die innere Beziehung zwischen Oxydasen und Reduktasen⁵⁾ — auf das Rätsel ihres stets gemeinschaftlichen Vorkommens und ihrer gekoppelten Wirkung — ein Licht zu werfen. Durch den Nachweis der Verfasserin, daß der Formaldehyd die Peroxydase- wie auch die Katalasereaktionen zeigt, daß er also in Gegenwart von H_2O_2 Chromogene zum Farbstoff, leicht

Ebenda 33 (1900) 2287, 34 (1901) 719; Vignon, Bull. Soc. Chim. Paris [8] 19 (1898) 798, 21 (1899) 598; Cross, Bevan u. Briggs, Ber. d. chem. Ges. 41 (1907) 8128

¹⁾ Legler, Ber. d. chem. Ges. 14 (1881) 602, 18 (1885) 3343, Ann. Chem. 217 (1888) 383; Nef, Ebenda 298 (1898) 292; Baeyer u. Villiger, Ber. d. chem. Ges. 33 (1900) 2479 und loc. cit. im *Allg. Teil*, S. 289, 456.

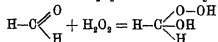
²⁾ H. S. Walker, Zeitschr. f. angew. Chem. 20 (1907) 844.

³⁾ Ditz, Chem.-Ztg. 31 (1907) 445, 486; vgl. ferner Orloff, Ebenda 30 (1906) 434.

⁴⁾ Hierher gehört auch die von Betti, Gaz. chim. ital. 36 (1906) II, 427, angeführte, durch einige Tropfen Benzaldehyd verursachte Oxydation einer ammoniakalisch-alkoholischen Antipyrinlösung.

⁵⁾ Woker, Ber. d. chem. Ges. 47 (1914) 1024; Zeitschr. f. allg. Physiol. 16 (1914); Verhandl. d. schweiz. naturforschenden Ges., 1914, Begemann, Zeitschrift f. allg. Physiol. 16 (1914) 350, Derselbe, Inaug.-Dissert. aus dem Inst. f. physik. chem. Biol. d. Universität Bern, 1914, publiziert im Archiv f. d. gesamte Physiol. (1914). Vgl. ferner auch die in Kapitel VI erwähnten Arbeiten von Wieland.

zerstörbare Farbstoffe (Indigo) zu farblosen Oxydationsprodukten umzuwandeln und aus Jodkalium Jod in Freiheit zu setzen vermag usw., erscheint auch bei diesen „Fermentreaktionen“ der Mechanismus ihrer Wirkung verständlich und in innigste Beziehung zu der Bildung eines Peroxyds durch Addition von H_2O_2 an Formaldehyd:



gertickt. Ehe Verfasserin auf jene Modelleigenschaften des Formaldehyds gestoßen war, wurde von O. Begemann auf ihre Veranlassung hin das dem Ammoniumpersulfat analog, wenn auch schwächer wirkende Natriumpersulfat gleichsam als anorganisches Modell bei dem Peroxydasenachweis mittels Benzidin auf Fließpapier (Zellulose) betrachtet und zu Vergleichszwecken benutzt. Dabei stellte sich ebenfalls — was ja nach den Versuchen von Ditz zu erwarten war — ein ozonartiger Geruch der von der Reaktion in Mitleidenschaft gezogenen Fließpapierstellen ein.

Den erörterten Reaktionen wären die interessanten Wechselwirkungen anzureihen, welche sich bei der Oxydation des Indigos durch verschiedene Oxydationsmittel in Gegenwart einer zweiten zur Oxydation befähigten Substanz geltend machen. Die Kenntnis solcher Reaktionen führt wiederum auf den Genius Schönbeins zurück. Er war es, der zuerst auf die Tatsache hinwies, daß die für sich allein nur langsam von statten gehende Oxydation von Indigotinktur durch Kaliumbichromat oder Chromsäure in Gegenwart von schwefliger Säure einen raschen Verlauf nimmt¹⁾; er stellte die gleiche Wirkung des Schwefeldioxyds wie auch des Ferrosulfats und der Eisenfeile fest bei der analogen Oxydation des Indigos durch Chlorsäure²⁾, und bei der Wasserstoffperoxydoxydation des Indigos fand er Eisensalz, Blutkörperchen und Platin in demselben Sinne tätig³⁾. Mit der Beschleunigung der Chromsäureoxydation des Indigos durch Oxalsäure⁴⁾,

¹⁾ Schönbein, Abhandl. d. Akad. d. Wissensch. München, math.-physik. Kl. 8 (1860) 66.

²⁾ Schönbein, Pogg. Ann. 105 (1858) 266, 267; Abhandl. d. Akad. d. Wissensch. München 8 (1860) 66.

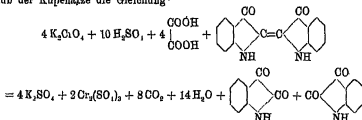
³⁾ Schönbein, Abhandl. d. Akad. d. Wissensch. München 8 (1860) 12, 18, 25; siehe ferner Retter, Zeitschr. f. angew. Chem. (1894) 129.

⁴⁾ Nach v. Georgievics u. Springer (siehe die nachstehende Fußnote) wirken andere organische Säuren, z. B. Zitronensäure, im gleichen Sinne wie die Oxalsäure, aber ungefähr 100mal schwächer. Auch gegenüber anderen Oxydationsprozessen, so der Oxydation des Ferriions, vermag Oxalsäure einen ähn-

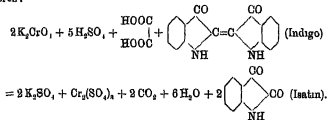
einer Katalyse, die beim Aetzprozeß des Indigos¹⁾ von großer Bedeutung ist, haben sich dann in unseren Tagen G. v. Georgievics und L. Springer²⁾ befaßt, und angeregt durch diese und die Schönbeinschen Untersuchungen sind Jorissen und Reicher³⁾ nicht allein der von der Oxalsäure aktiv ausgehenden Beeinflussung nachgegangen, sondern sie haben auch, im Gegensatz zu der von v. Georgievics und Springer vertretenen Auffassung einer Oxydationsbeschleunigung ohne induzierende oder induzierte Oxalsäureoxydation, eine wechsel-

lichen Einfluß auszuüben (Schilow u. Berkenheim, *Zeitschr. f. Elektrochem.* 18 (1912) 939). Andererseits wirken Schwermetallsalze, z. B. Manganoesulfat, wie auch Jorissen u. Reicher, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 81 (1899) 142; *Archiv néerl.* (1900) (siehe ferner ebenda über das Verhalten anderer Katalysatoren bei der Oxalsäureoxydation) hervorheben und wie schon im Abschnitt über die Mangankatalysen ausgeführt worden ist, als Beschleuniger der Oxalsäureoxydation.

¹⁾ Von Müller u. Margulies, *Färber-Ztg.* (1892) 98, 284, ist für den Einfluß der Küpenälzte die Gleichung:



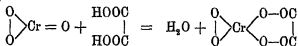
aufgestellt worden, während Schaposchnikoff u. Michireff, *Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem.* 1 (1902) 459, 482, 522, den Vorgang folgendermaßen formulieren:



²⁾ G. v. Georgievics u. L. Springer, *Sitzungsber. d. Akad. d. Wissensch. Wien, math.-naturw. Kl. IIb* 109 (1900) April; *Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem.* 1 (1902) 594, 2 (1903) 199.

³⁾ Jorissen u. Reicher, *Chem.-Ztg.* 26 (1902) Nr. 99 (Sep.); *Handelingen van het Zevende Vlaamsch Natuur- en Geneeskundig Congres, Gent* 27. September 1903, S. 9 ff. (Sep.); siehe auch Dieselben, *Tijdschr. v. toegep. schoenhyg.*, November 1902, Januar 1903; *Zeitschr. f. Farben- u. Textilchem.* 2 (1903) Heft 8, 22 (1897) 84, 54, 23 (1897) 667, 31 (1899) 142; Jorissen, *Ber. d. chem. Ges.* 30 (1897) 1951; *Zeitschr. f. angew. Chem.* (1899) Heft 22.

seitige Induktion vermutet und auch die Tatsache festgestellt, daß die Oxydation der Oxalsäure durch Chromsäure ihrerseits durch das sich oxydierende Indigotin geradeso wie durch Mangansulfat beschleunigt wird. Es liegt demnach eine gekoppelte Reaktion¹⁾ vor, in der nach Jorissen und Reicher Chromsäure als „Aktor“, Indigotin als „Induktor“ und Oxalsäure als „Akzeptor“ fungiert. Hinsichtlich des Reaktionsmechanismus ziehen sie die von Prudhomme²⁾ durch die Gleichung:



dargestellte Bildung eines peroxyartigen Chromsäure-Oxalsäurekomplexes in Betracht, der namentlich in Gegenwart von Reduktionsmitteln (überschüssige Oxalsäure, Indigo usw.) sehr unbeständig ist und unter Freiwerden von aktivem, Guajak bläuendem und Jodkalium zersetzendem Sauerstoff (dem Geruch nach Ozon) zerfällt. Ist auch diese Reaktion direkt hauptsächlich für den technischen Chemiker von Wichtigkeit, so kann doch an den Analytiker die Aufgabe einer Kontrolle der Zusammensetzung der Aetzkupe herantreten, und auch er hat daher mit den eigenartigen Induktionerscheinungen, die hier vorliegen, zu rechnen. Zudem haben Jorissen und Reicher auf Besonderheiten bei den hier in Betracht kommenden Bestimmungen aufmerksam gemacht. So zeigte sich nach beendigter Titration der restierenden Oxalsäure mittels Permanganat eine langsame Nachentfärbung, die zu Fehlschlüssen über die Menge der vorhandenen Oxalsäure besonders dann führen kann, wenn die Oxalatniederschläge vor der Behandlung mit Schwefelsäure und Permanganat längere Zeit gestanden haben, in welchem Fall die wohl durch Mitreißen bzw. Adsorption in den Niederschlag gelangende fremde, Permanganat entfärbende Substanz sich nur durch sehr umständliche Operationen abtrennen läßt. Eine Okklusionserscheinung war ferner die Ursache dafür, daß bei der Bestimmung der Oxalsäure durch Ueberführung in Kalziumkarbonat und Titration des letzteren um so weniger Oxalsäure von den genannten Forschern gefunden werden konnte, je mehr Schwefelsäure hinzugefügt worden war, da die entstehenden Sulfate Karbonat einschließen und damit der Lösung und Bestimmung entziehen.

¹⁾ Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chem. 34 (1901) 352; Schilow, Zeitschrift f. physik. Chem. 42 (1903) 6; siehe im *Allg. Teil*, S 244. 270

²⁾ Prudhomme, Bull. Soc. Chim. Paris [8] 29 (1903) 306.

Weitere Reaktionsbeschleunigungen unbestimmter Zugehörigkeit.

Handelt es sich bei den genannten induzierten Oxydationen um Prozesse, bei denen die Ursache der Reaktionsbeschleunigung nach den Erörterungen im Kapitel: „Den katalytischen verwandte Erscheinungen“ des *allgemeinen Teils* durchsichtig ist und nur die fehlende Regenerationsfähigkeit des Induktors diese Körper in eine besondere Klasse verweist, so tappen wir dagegen bei einer Anzahl anderer Reaktionen und bei der Wirkungsweise der verschiedenartigen Stoffe, welche dieselben beeinflussen, völlig im dunkeln

Einer pyrogenetischen Kontaktreaktion bedienen sich H. E. Roscoe und Scudder¹⁾ zur Bestimmung des im Wassergas vorhandenen Eisenkarbonyls, indem sie das Gas durch ein zum Glühen erhitztes, schwer schmelzbares Glasrohr leiten. Das Eisenkarbonyl und in analoger Weise das Nickelkarbonyl²⁾ scheidet dann das Metall als Spiegel ab³⁾.

Eine echte Katalyse könnte vielleicht auch angenommen werden für die Beschleunigung, welche die 1842 von Himly beschriebene Antimonrothbildung⁴⁾ aus Antimonchlorid in schwach saurer Lösung und einem Ueberschuß von Natriumthiosulfat beim Erwärmen⁵⁾ durch schweflige Säure⁶⁾ erfährt, bei dem Einfluß, den Schwefelspuren (einige Hundertstel Prozent) nach Cabot⁷⁾ auf den Zustand des Kohlenstoffs⁸⁾ im

¹⁾ Scudder, Ber. d. chem. Ges. 24 (1891) 3843.

²⁾ Winkler, Lehrb. d. techn. Gasanalyse, 3. Aufl., Leipzig 1901, S. 72. hat denn auch eine Bestimmung des Nickelkarbonyls nach dem beim Eisenkarbonyl bewährten Verfahren in Vorschlag gebracht.

³⁾ Durch den Gasstrom fortgeführter Metallstaub wird durch einen Baumwollstopfen am Ende der Röhre zurückgehalten.

⁴⁾ Die Reaktion geht nach einer der folgenden Gleichungen vonstatten:
 $2\text{SbCl}_3 + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_2\text{O}_3 + 2\text{NaHSO}_4 + 2\text{NaCl} + 4\text{HCl}$
 oder:

$2\text{SbCl}_3 + 3\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Sb}_2\text{S}_3 + 3\text{NaHSO}_4 + 3\text{NaCl} + 3\text{HCl}$.

⁵⁾ Siehe über die Reaktion: Svanberg, Journ. f. prakt. Chem. 86 (1882) 57, Carnot, Compt. rend. 103 (1886) 258; Baubigny, Ebenda 119 (1894) 687; Long, Journ. Amer. Chem. Soc. 18 (1896) 342.

⁶⁾ de Koninck, Lehrb. d. qual. u. quant. chem. Analyse, Berlin 1904, S. 158.

⁷⁾ Cabot, Amer. Manufact. (1891) 96.

⁸⁾ Es möge hier auch die eigenartige Beobachtung von Rinman, Zeitschr. f. anal. Chem. 4 (1865) 159; siehe ferner auch Derselbe, Ebenda 3 (1864) 337, Erwähnung finden, daß beim raschen Erhitzen von ungehärtetem Stahl in Stücken mit Salzsäure vom spez. Gew. -1,12 (von der vollendeten Auflösung an noch 1/2 Stunde weiteres Kochen) oder verdünnter Schwefelsäure (1:5) kein kohlgiger Rückstand bleibt, während beim langsamen Lösen des Stahls in der Kälte nach

Roheisen ausüben, indem sie die Vereinigung des sonst als Graphit auftretenden Kohlenstoffs mit dem Eisen veranlassen, welchen Einfluß Cabot auch im Bessemerbad vermutet und damit die viel kräftigere Oxydation des Kohlenstoffs in Zusammenhang bringt¹⁾, sowie für die Oxydationsbeschleunigung, welche nach Angeli²⁾ häufig bei der Schwefelbestimmung nach Carius durch Zusatz von Brom erzielt wird, und bei der Aziditätssteigerung, die die Borsäure durch Glycerin und in noch höherem Maße durch Mannit erfährt³⁾, eine Beeinflussung, welche erst die jodometrische Bestimmung der für sich allein gegenüber dem Gemisch von Jodkalium und jodsaurem Kalium (wie auch gegenüber Phenolphthalein) indifferenten Borsäure⁴⁾ ermöglicht.

Ferner ist vielleicht ein katalytischer Einfluß beteiligt bei der Empfindlichkeitssteigerung (bis 1:1000000), welche bei der von Mouneyrat⁵⁾ zum Nachweis kleiner Eisenmengen empfohlenen Reaktion⁶⁾ zugesetztes Albumin (4—5 g) und andere organische Stoffe⁷⁾ bewirken. Ebenso wird nach Mc Kim Marriott und C. G. L. Wolf⁸⁾ das Rho-

Rinman (loc. cit.) u. H. Caron, Compt. rend. 56 (1868) 43, 211, 828, 1017, nur der gehärtete, nicht aber der ungehärtete Stahl keine Kohle hinterläßt. Rinman gibt an, aus ungehärtetem Stahl von einem Gesamtkohlenstoffgehalt von 1,5% bis 0,8% als ungelösten kohligem Rückstand erhalten zu haben. Hat sich einmal Kohle abgeschieden, so kann dieselbe begreiflicherweise durch nachträgliches Erhitzen nicht mehr in Lösung gebracht werden.

¹⁾ Durch die Verbindung des Kohlenstoffs mit dem Eisen wird er in einen durch Sauerstoff leichter angreifbaren Zustand übergeführt, während die Oxydation des Eisens erst nach fast völlig abgelaufener Oxydation des Kohlenstoffs einsetzt.

²⁾ Angeli, Gaz. chim. ital. [2] 21 (1891) 168.

³⁾ Jones, Zeitschr. f. anorg. Chem. 20 (1899) 212, 21 (1899) 169; Hönig u. Spitz, Zeitschr. f. angew. Chem. 9 (1896) 549; weitere Literatur siehe bei de Koninck, loc. cit. Bd. 2, S. 576, Fußnote 1.

⁴⁾ Fuery, Amer. Chem. Journ. 6 (1884) 341; v. Georgievics, Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 38 (1888) 118; Barthe, Journ. Pharm. Chim. [5] 29 (1894) 163; Jones, Zeitschr. f. anorg. Chem. 20 (1899) 212.

⁵⁾ Mouneyrat, Compt. rend. 142 (1906) 1049.

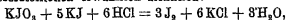
⁶⁾ In die sehr verdünnte, stark ammoniakalische Lösung (auf 50 ccm Flüssigkeit 8 ccm 6,2%iges Ammoniak; eventuell statt Ammoniak völlig eisenfreie Natronlauge oder Kalilauge) eines anorganischen Eisensalzes wird während 10 bis 12 Minuten Schwefelwasserstoff eingeleitet. Es bildet sich dann eine bei Luftabschluß beständige, bei Luftzutritt jedoch in Gelb übergehende Färbung.

⁷⁾ Mineralsäuren und viele konzentrierte Lösungen anorganischer Salze bringen umgekehrt die Färbung zum Verschwinden.

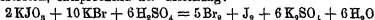
⁸⁾ Mc Kim Marriott u. C. G. L. Wolf, Journ. Biol. Chem. 1 (1908) 451.

danverfahren durch Verwendung von Azeton als Lösungsmittel sowie von Aether in seiner Empfindlichkeit sehr erheblich erhöht.

Es ist hier auch der Ort, auf den eigenartigen Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration hinzuweisen, welchen Ditz und Margosches¹⁾ bei der Einwirkung der Halogenate, speziell des Jodats, auf die Halogenide studiert haben. Bei der schon im Kapitel: Katalyse durch Wasserstoffionen erwähnten Reaktion:



welche zur jodometrischen Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration und für die Verwendung des Kaliumjodats als Urtitersubstanz bei der Titerstellung von Natriumthiosulfatlösungen in Betracht kommt, vermag schon die theoretische Säuremenge die Reaktion vollständig zu Ende zu führen. Anders ist es dagegen, wenn an Stelle des Jodids Bromid oder gar Chlorid zur Einwirkung auf das Jodat gelangt, da sich die Reaktion zwischen Jodsäure und Bromwasserstoff²⁾ oder Chlorigwasserstoff, entsprechend der Gleichung:



sehr langsam abspielt. Auch in Gegenwart von konzentrierteren Säurelösungen wird das Brom in der Kälte nicht quantitativ abgeschieden, doch gelangte Bugarszky durch Erhitzen und bei bestimmten Säurekonzentrationen dazu, die Reaktion zu einer quantitativen zu gestalten und zugleich zu einer Trennungsmethode von Chlor und Brom zu benutzen, da sich die Zersetzung des Chlorids, wie zu erwarten ist, noch schwieriger bewerkstelligen läßt als diejenige des Bromids. Auf die demgegenüber, wie erwähnt, schon bei sehr geringen Wasserstoffionenkonzentrationen vor sich gehende Umsetzung der Jodide mit Jodat haben Ditz und Margosches ihre sehr bemerkenswerten Vorschläge zur Bestimmung von Jodiden³⁾ neben Bromiden oder Chloriden gestützt, und zwar haben sie sowohl beim Versetzen der Jodat-Halogenidmischung mit 20 cem Eisessig, wie auch mit $\frac{1}{10}$ -normaler Salzsäure gute Resultate erhalten. Zur Bestimmung des in Freiheit gesetzten Halogens haben sie um das von Verlusten begleitete Ausschüttungsverfahren mit Chloroform oder Schwefelkohlenstoff, welches Bugarszky angewandt hat, zu umgehen, Versetzen der mit Kalilauge oder Alkalikarbonat nahezu neutralisierten und mit Bikarbonat im Ueberschuß

¹⁾ Ditz u. Margosches, Zeitschr. f. angew. Chem. 14 (1901) 1082.

²⁾ Siehe Bugarszky, Zeitschr. f. anorg. Chem. 10 (1896) 387.

³⁾ Ueber Bestimmung von Jodiden durch Jodat resp. Jodsäure siehe ferner Riegler, Zeitschr. f. anal. Chem. 35 (1896) 305, Gooch u. Walker, Zeitschr. f. anorg. Chem. 14 (1897) 422.

vermischten Lösung mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ -normaler Natriumarsenitlösung und Zueickmessen mit $\frac{1}{10}$ -normaler Jodlösung in Betracht gezogen. Auch die viel schwieriger verlaufende und daher eine entsprechend größere Wasserstoffionenkonzentration beanspruchende Einwirkung von Bromat und Chlorat ¹⁾ auf Jodid und Bromid ²⁾ ist von Ditz und Margosches vom analytischen Standpunkt aus beleuchtet worden. Die angeführte Abhängigkeit der Oxydation der Halogenide durch Halogenate von der Wasserstoffionenkonzentration findet sich auch bei der Einwirkung anderer Oxydationsmittel auf die Salze des Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffs wieder, und es ist daher F. W. Küster ³⁾ gelungen, durch sukzessive Vermehrung der Wasserstoffionenkonzentration der Reihe nach Jod, Brom und Chlor bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf das Halogenidgemisch abzuscheiden.

Zum Schluß sei noch der bei zahlreichen Fällungsreaktionen, wie der Ausscheidung des Kalziums als Gips ⁴⁾ durch Schwefelsäure oder Ammoniumsulfat ⁵⁾, des Bleis ⁶⁾ durch Schwefelsäure, des Bariums durch Kieselfluorwasserstoffsäure ⁷⁾, der Ausfällung der Weinsäure als Kaliumhydratartrat (Weinstein) durch Kalilauge ⁸⁾, der Äpfelsäure als Kaliummalat durch Chlorkalzium ⁹⁾ und der Eiweißkoagulation beobachtete beschleunigende Einfluß eines Alkoholzusatzes erwähnt ¹⁰⁾.

¹⁾ Der beim Chlorat erforderliche Säureüberschuß ist noch größer als beim Bromat [vgl. auch Ditz, Zeitschr. f. angew. Chem. 12 (1899) 1195, 1217; Chem.-Ztg. 25 (1901) 727].

²⁾ Gerade so wie bei der Oxydation durch Jodat verlangt das Bromid einen größeren Säureüberschuß als das Jodid.

³⁾ F. W. Küster, Ref. in Zeitschr. f. physik. Chem.; zitiert nach Ditz und Margosches, loc. cit. vorige Seite, Fußnote 1, S. 1088; siehe ferner Vortmann, Zeitschr. f. anal. Chem. 25 (1886) 178; Jannasch u. Aschoff, Zeitschrift f. anorg. Chem. 1 (1892) 144.

⁴⁾ de Koninck, loc. cit. Bd. 1, S. 268.

⁵⁾ Der Alkohol wirkt hier einfach durch Herabsetzung der Löslichkeit des Gipses, dessen Wasserlöslichkeit (1.400) seiner Fällung in so stark verdünnten Lösungen im Wege steht.

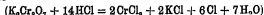
⁶⁾ Buchka, Lehrb. d. qual. chem. Analyse, 2 Aufl., Leipzig u. Wien 1902, S. 88.

⁷⁾ Classen, loc. cit. S. 567, Fußnote 5, S. 97.

⁸⁾ Classen, loc. cit. S. 567, Fußnote 5, S. 236.

⁹⁾ Classen, loc. cit. S. 567, Fußnote 5, S. 241.

¹⁰⁾ Auch andersartige Reaktionen, wie die Reduktion des Kaliumdichromats durch Salzsäure:

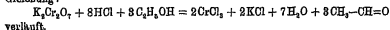


können einer Beschleunigung durch Alkohol zugänglich sein (Classen, loc. cit. S. 567, Fußnote 5, S. 71); doch fungiert hier der Alkohol als Reduktionsmittel,

Um eine gewöhnliche chemische Reaktion handelt es sich jedenfalls bei der Begünstigung, welche Jodwasserstoff auf die Löslichkeit des Ferrioxys in den gewöhnlichen Mineralsäuren ausübt¹⁾, da auch andere Reduktionsmittel die Löslichkeit in Salzsäure erhöhen²⁾ sowie wohl auch bei dem Cholinachweis mittels der Dragendorffschen Wismuthprobe und dem Nachweis von α -Naphthol in β -Naphthol, bei welchem eine Jodjodkaliumlösung verwandt wird³⁾.

Negative Katalyse.

Den entgegengesetzten Einfluß wie bei der vorhin erwähnten Eisenreaktion übt das Albumin⁴⁾ und (etwas schwächer) auch manche da in seiner Gegenwart die Reaktion unter Aldehydbildung, entsprechend der Gleichung.



¹⁾ Damour, Bull. Soc. Française de minér., 15 (1898) 124; de Koninck, Lehrb. d. qual. u. quant. chem. Analyse, Berlin 1904, Bd. 1, S. 441 u. Bd. 2, S. 375.

²⁾ Auch das geglähtte Gemisch von Aluminium- und Eisenoxyd löst sich in einer Salzsäure-Jodwasserstoffmischung viel leichter als in Salzsäure allein, höchst wahrscheinlich, weil der Jodwasserstoff die Oxyde in leichter lösliche Reduktionsprodukte überführt. Nihoul, Revue univers. des mines, de métallurgie, des trav. publics etc. [5] 21 (1898) 58, hat vorgeschlagen, das erwähnte Lösungsverfahren mit der jodometrischen Bestimmung des Eisens zu kombinieren. Zu diesem Zweck fällt man Aluminium und Eisen mit Ammoniak aus, glüht den Niederschlag und bringt das Oxydgemisch in Lösung, worauf man das Eisen titrimetrisch bestimmt und den Aluminiumgehalt aus der Differenz ermittelt.

³⁾ Arzberger, Pharm. Post 35 (1902) 758; Journ. Soc. Chem. Ind. 22, 658, bedient sich der Methoden von Jorissen, siehe Zeitschr. f. anal. Chem. 43 (1904) 254, in folgender Modifikation. Man löst 0,8 g des zu untersuchenden Naphthols in der 10fachen Menge Alkohol, setzt 10–15 ccm Wasser hinzu, schüttelt häufig und filtriert nach 10–15 Minuten. Das Filtrat wird mit 10–12 Tropfen 10%iger Kalilauge und 2 oder 3 Tropfen Jodjodkaliumlösung versetzt, worauf in Gegenwart von Spuren von α -Naphthol eine Violettfärbung auftritt. (Die Jodkaliumlösung besteht aus 60 Teilen Wasser, 2 Teilen Jodkalium und 1 Teil Jod.)

⁴⁾ Es sei hier auch des interessanten von Wolfgang Ostwald u. Walter Ostwald patentierten Verfahrens (D.R.P. Kl. 22 h, Nr. 289 289 vom 1. November 1908) „zu Verlangsamung oder Verhinderung der Selbstveränderung sowie der Zersetzung durch Licht und Oxydation und Erhöhung der Streichfähigkeit von Ölen, Fetten und flüchtigen Lacken sowie deren Produkten in regelbarer Weise“ gedacht, bei welchen ein Zusatz von flüchtigen neutralen oder basischen Stickstoffverbindungen, wie Anilin, Dimethylanilin, Pyridin und Chinolin als Reaktionsbeschleuniger fungiert.

andere stickstoffhaltige organische Stoffe¹⁾ auf die Jodstärkereaktion aus, und zwar wird, wie dies Puchot²⁾ bei der Prüfung von Butter auf Stärkemehl gelegentlich festgestellt hat, nicht nur die Bildung der Jodstärke durch den Albuminzusatz verhindert, sondern es verschwindet dadurch auch die blaue Farbe der vorher gebildeten Jodstärke — nach Puchot infolge einer Jodbindung durch das Albumin

Eine Herabsetzung der Empfindlichkeit hat ferner Brücke³⁾ bei dem von ihm vorgeschlagenen Harnstoffnachweis mittels Oxalsäure festgestellt, wenn der benutzte Amylalkohol zu viel Äthylalkohol enthält.

Ferner ist hier anzuführen die Hinderung, welche Alkalhydrate auf die Violettfärbung⁴⁾ von Sulfidlösungen durch Natrioprussidnatrium ausüben⁵⁾ sowie die durch Chlorammonium bewirkte Herabsetzung der Empfindlichkeit des mikrochemischen Arsennachweises als Kalzium-Ammoniumarsenat in ammoniakalischer Lösung durch Zugabe einer geringen Menge Kalziumazetat⁶⁾. Im letzteren Fall scheint das Massenwirkungsgesetz für die Hemmungswirkung verantwortlich zu sein.

Ist schon hier die Beziehung zur Katalyse problematisch, so gilt dies in noch viel höherem Maße für die Rolle, welche nach Méhu⁷⁾ und Fauconnier⁸⁾ zugesetztem oder natürlich vorhandenem Traubenzucker bei der Harnstoffbestimmung mittels Natriumhypobromit zukommt; denn abgesehen davon, daß die Angabe des ersteren, daß das dieser Methode anhaftende Defizit von 8% durch den Zuckerzusatz⁹⁾ vermieden werde, noch sehr bestritten¹⁰⁾ ist,

¹⁾ Ueber die gleichsinnige, aber schwachere Wirkung anorganischer Salze siehe das Kapitel: Katalyse durch Neutralsalze.

²⁾ Puchot, *Compt. rend.* 83 (1876) 225.

³⁾ Brücke, *Monatsh. f. Chem.* 8 (1882) 195.

⁴⁾ Häufig findet an Stelle einer völligen Verhinderung der Farbenreaktion eine Farbänderung in Rot statt.

⁵⁾ de Koninck, *loc. cit.* Bd. 2, S. 408.

⁶⁾ Siehe Wöllbling, Arsen, Antimon, Zinn, Bd. XVII/XVIII der Sammlung: Die chemische Analyse, Stuttgart 1914

⁷⁾ Méhu, *Compt. rend.* 89 (1879) 175; *Bull. Soc. Chim. Paris* [2] 33 (1880) 410.

⁸⁾ Fauconnier, *Bull. Soc. Chim. Paris* [2] 33 (1880) 102.

⁹⁾ Nach Méhu (*loc. cit.*) das 10fache vom Gewicht des vorhandenen Harnstoffs.

¹⁰⁾ Esbach, *Bull. Soc. Chim. Paris* [N. S.] 34 (1880) 682, bestreitet eine Mehrausbeute an Stickstoff bei Zuckerzusatz und schützt sie auf höchstens 1% bei genuinen diabetischen Urinen, während Jay, Ebenda [2] 34 (1880) 80, im Gegensatz dazu unter Umständen sogar in Gegenwart des Zuckers mehr Stickstoff findet, als der theoretischen Ausbeute entspricht und aus diesem Grunde

liegt sicherlich keine Katalyse vor, wenn die Erklärung von Esbach¹⁾ oder diejenige von Fauconnier²⁾ hierfür zutrifft. Eine solche würde nur dann in Betracht zu ziehen sein, wenn der Zucker durch Hemmung einer das Defizit bedingenden Nebenreaktion oder wenigstens durch Hinderung der Stickstoffabscheidung wirksam wäre, geradeso wie der Zucker zahlreiche Fällungsreaktionen³⁾ und gewisse Oxydationsreaktionen⁴⁾ zu hemmen vermag. So nimmt der Zucker unter den Stoffen, welche nach Gans⁵⁾ die Weinsten-, Weinsäure- und Äpfelsäurebestimmung im Most ungenau machen, eine hervorragende Stelle ein, da sich ein Teil des Weinstens aus einer konzentrierten Zuckerlösung nicht abscheidet, während anderseits ein Teil der freien Weinsäure im Sirup zurückbleibt.

Reduzierender Zucker sowie Glycerin⁶⁾ ermöglichen anderseits durch ihre fällungshemmende Wirkung eine Trennung von Wismut und Kupfer (weil nur das letztere in Gegenwart der genannten Stoffe durch Alkalihydrat ausgefällt werden kann)⁷⁾, auch eine Trennung

von dem Zuckerzusatz ab. Ferner geben Boethlingk, Arch. des sciences biol. de St. Pétersbourg 6 (1898/99) 309; Garnier u. Michel, Journ. Pharm. Chim. [6] 12 (1900) 58, und Moitessier, Ref. in Zeitschr. f. anal. Chem. 40 (1901) 66, an, daß Glukose die Stickstoffentwicklung einschränkt. Vgl. ferner Hüfner, Zeitschrift f. physiol. Chem. 1 (1877) 350; Zeitschr. f. anal. Chem. 17 (1878) 517.

¹⁾ Nach Esbach, Compt. rend. 89 (1879) 417, würde die Vermehrung des Gasvolumens einer unter Gasentwicklung verlaufenden Zuckerzerstörung durch das Natriumbromid zuzuschreiben sein, und Jay (loc. cit. vorige Fußnote) nimmt eine Verunreinigung des Traubenzuckers mit Stickstoff an.

²⁾ Fauconnier (loc. cit. vorige Seite, Fußnote 7) schreibt das Defizit bei der Harnstoffbestimmung einer Weiteroxydation von Stickstoff zu Salpetersäure unter dem Einfluß des Hypobromits zu. Durch den Zucker würde dieser der volumetrischen Bestimmung entgehende Anteil reduziert. Fauconnier stützt diese Ansicht durch die Angabe, daß nur reduzierender Zucker, nicht aber Rohrzucker wirksam sei [siehe auch Jay, Bull. Soc. Chim. Paris [2] 33 (1880) 105], was jedoch Méhu (loc. cit.) in Abrede stellt.

³⁾ Siehe im Vorhergehenden unter Eisenkatalysen.

⁴⁾ Siehe darüber auch im *Allg. Teil*.

⁵⁾ Gans, Zeitschr. f. angew. Chem. 2 (1889) 669.

⁶⁾ Bisweilen kann die Komplexbildung mittels Glycerin auch zu Reaktionsbeschleunigungen führen. Eine Reaktionsvermittlung des Glycerins, wie auch, wenngleich in schwächerem Maße, der Glukose, die auf einer solchen Komplexbildung beruht, ist das Freiwerden von Jod aus Jodkalium durch Bromsäure, wenn Glycerin zugegen ist. Ditz u. Margosches, Zeitschr. f. angew. Chem. 14 (1901) 1087, halten diese Wirkung einer Anwendung zum qualitativen Nachweis und möglicherweise auch zur quantitativen jodometrischen Bestimmung des Glycerins für möglich.

⁷⁾ Löwe, Zeitschr. f. anal. Chem. 22 (1883) 495.

von Kupfer und Kadmium, da aus einer mit Glycerin und Natronlauge versetzten Lösung dieser Metalle nach Donath¹⁾ nur das Kadmium als Kadmiumhydroxyd fällt. Dieselben Dienste leistet feiner, wie ebenfalls Donath²⁾ gezeigt hat, das Glycerin bei der Trennung des Silbers vom Blei, da Ammoniak und Natronlauge oder Kalilauge nur das Silber aus einer Lösung, welche beide Metalle* und Glycerin enthält, ausfällen.

Analoge Fällungsverhinderungen finden wir auch bei vielen anderen Fällungen von Hydroxyden, Oxyden oder basischen Salzen durch Alkalien, Ammoniak oder Wasser, und auch bei der Fällung als Sulfide treten Störungen, wenn auch nicht völlige Hinderungen auf³⁾. Ueberall ist als Ursache der Hinderung eine Komplexbildung⁴⁾ anzusprechen, und man hat daher die prinzipielle Frage zu prüfen, inwieweit derartige Hemmungen überhaupt zu der Katalyse in Beziehung gebracht werden dürfen. Mit der Katalyse teilt die Erscheinung die Eigentümlichkeit, die Reaktionsgeschwindigkeit zu verändern; es fehlt ihr aber ein typisches Merkmal der Katalysen: die Fähigkeit des Katalysators, unverändert aus der beeinflussten Reaktion hervorzugehen. Nun ist dies allerdings nicht nur bei den Induktionen, sondern bei zahlreichen negativen Katalysen, entgegen ihrer Definition, auch der Fall. Während aber bei jenen ein positiver Katalysator durch die Bindung an einen negativen außer Tätigkeit gesetzt wird, handelt es sich hier nicht um die Bindung der verzögernden Substanz an einen Stoff von entgegengesetzter Wirksamkeit, sondern es ist einer der an der Reaktion beteiligten Körper selbst, der mit dem Reaktionsverzögerer die Bindung eingeht. Die Entfernung von der Katalysedefinition ist daher hier zweifellos größer. Ob sie aber

¹⁾ Donath, Dinglers polyt. Journ. 229 (1878) 542.

²⁾ Donath, Monath. f. Chem. 1 (1880) 789.

³⁾ de Koninck, Lehrb. d. qual. u. quant. chem. Analyse, Berlin 1904, Bd 1, S. 410

⁴⁾ Als Ursache für den fällungshindernden Einfluß der Weinsäure und Oxalsäure, des Glycerins, des Zuckers, der Zellulose und anderer nichtflüchtiger organischer Stoffe wird insbesondere für die Fällung des Aluminiumhydroxyds [Buchka, Lehrb. d. qual. chem. Analyse, 2. Aufl., Leipzig u. Wien 1902 (Deuticke), S. 48] durch fixe Alkalien, Ammoniak oder Schwefelammonium und für die Fällungen des Eisenhydroxyds (Buchka, loc. cit. S. 59) und Chromhydroxyds (Derselbe, loc. cit. S. 47) die Bildung leichtlöslicher, durch einen Alkaliüberschuß nicht zerlegbarer komplexer Verbindungen zwischen der organischen Substanz, dem Aluminium und dem Alkalimetall betrachtet, wie z. B. das weinsäure Aluminium Kalium $(C_4H_4O_6)_2AlK$.

groß genug ist, um eine völlige Abtrennung solcher Erscheinungen von der Katalyse zu rechtfertigen, ist eine Frage, deren Entscheidung der persönlichen Auffassungsweise überlassen bleiben muß. Der Verfasserin will es scheinen, daß in dem so überaus heterogenen Gebiet der Katalyse ein entlegener Winkel auch für diese auf einer Komplexbildung basierenden Reaktionsverzögerungen zu finden ist, dies um so mehr, als einer großen Zahl von Reaktionsverzögerungen von unbekanntem Mechanismus, die wir ohne Bedenken den Katalysen einreihen, zweifellos eine ähnliche Ursache zugrunde liegen dürfte. Es haben daher Fällungsverzögerungen infolge Komplexbildung in dem vorliegenden, den mehr oder weniger fragwürdigen Katalysen gewidmeten Kapitel eine knappe Behandlung erfahren.

Stärker noch als die schon erwähnten Stoffe Glyzerin und Zucker¹⁾ wirken die Alkalitartrate, oft auch die Ziträte auf diese und andere Fällungsprozesse hemmend ein²⁾, so auf die Fällung des Aluminiumhydroxyds, der Hydrate des Nickels und Kobalts, des Manganhydroxyds, des Kuprihydroxyds und der Titansäure durch Alkalihydrate³⁾, des Ferrihydroxyds durch Ammoniak⁴⁾, des Chromhydroxyds durch Schwefelammonium⁵⁾, des $\text{Sn}_2\text{O}(\text{OH})_2$ durch Alkalikarbonat⁶⁾, des Magnesium-Ammoniumphosphats⁷⁾ mittels Magnesiamixtur⁸⁾, des Magnesium-Ammoniumarsenats bei der analogen Arsenbestimmung⁹⁾, der Kalzium-¹⁰⁾, Kadmium-, Silber-, Aluminium-, Chrom- und Eisen-

¹⁾ Siehe Ostwald, Die wissenschaftlichen Grundlagen der analytischen Chemie, 2. Aufl., S. 184.

²⁾ de Koninck, loc. cit. vorige Seite, Fußnote 3, Bd. 1, S. 410.

³⁾ de Koninck, loc. cit. vorige Seite, Fußnote 3, Bd. 1, S. 423, 435, 481, 542, 548, Bd. 2, S. 13, 87.

⁴⁾ de Koninck, loc. cit. vorige Seite, Fußnote 3, Bd. 1, S. 445.

⁵⁾ de Koninck, loc. cit. vorige Seite, Fußnote 3, Bd. 1, S. 559.

⁶⁾ de Koninck, loc. cit. vorige Seite, Fußnote 3, Bd. 2, S. 143.

⁷⁾ Die durch die Gegenwart der Ziträte verursachte Unvollständigkeit oder Verzögerung der Phosphorsäurefällung durch Magnesiamixtur wird bei der Analyse von Düngemitteln durch die andere Fehlerquelle, die nicht völlige Verhinderung des Ausfallens von Kalziumphosphat unter diesen Bedingungen in praxi kompensiert (siehe de Koninck, loc. cit. vorige Seite, Fußnote 3, Bd. 2, S. 564).

⁸⁾ C. Glaser, Zeitschr. f. anal. Chem. 24 (1885) 178; F. Glaser, Zeitschr. f. angew. Chem. 7 (1894) 543, siehe ferner W. Mayer, Ann. Chem. 101 (1857) 164; Stadeler, Ebenda 109 (1859) 306; Pribram, Vierteljahrsschr. f. prakt. Pharm. 14 (1865) 184; Knapp, Zeitschr. f. anal. Chem. 4 (1865) 151.

⁹⁾ Siehe de Koninck, loc. cit. vorige Seite, Fußnote 3, Bd. 2, S. 189.

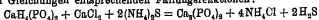
¹⁰⁾ Siehe auch folgende Seite, Fußnote 1

phosphate¹⁾ bei der soeben genannten Phosphorsäurebestimmung²⁾ und der Phosphormolybdatfällung³⁾

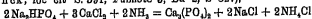
Den Tartraten und Zitraten analog wirken ferner als fallungshindernde Agenzien die entsprechenden freien Säuren. So wird die Ausfällung des Quecksilbers mittels Schwefelwasserstoff durch die Gegenwart von Ameisensäure, Zitronensäure und anderen organischen Säuren verhindert, da das Quecksilbersulfid in einem solchen Medium als Hydrosol gelöst bleibt und der kolloidalen Lösung eine mit seiner Menge zunehmende Färbung erteilt Procter und Seymour-Jones⁴⁾ haben hierauf eine Methode zur kolorimetrischen Ermittlung von Quecksilberspuren gegründet

Ferner wird die Zersetzung der α -Stannisalze zu Hydrat oder basischem Salz in Wasser durch freie Weinsäure verhindert⁵⁾. Freie Weinsäure dient des weiteren dazu, das Mitreißen von Chlorid bei der Bestimmung des Antimons durch Fällung mittels Schwefelwasserstoff in salzsaurer Lösung zu hemmen⁶⁾. Bei der jodometrischen Bestimmung des dreiwertigen Antimons nach Mohr wird ebenfalls Weinsäure oder Alkalitartrat zugesetzt, um die basische Antimonausscheidung zu verhindern, und die nämliche Säure wird zur Verhütung hydrolytischer Trübungen von Antimonlösungen benutzt⁷⁾. Auch wird aus demselben Grunde Weinsäure oder Zitronensäure bei der Analyse

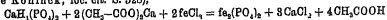
¹⁾ Die Hinderung der Zitrats (Ammoniumzitat) bezieht sich auf die den folgenden Gleichungen entsprechenden Fällungsreaktionen:



(de Koninck, loc. cit. S. 591, Fußnote 3, Bd. 2, S. 527),



(de Koninck, loc. cit. S. 528),



²⁾ Siehe de Koninck, loc. cit. S. 591, Fußnote 3, Bd. 2, S. 543, 559; siehe ferner Ebenda S. 527.

³⁾ Siehe darüber König, Zeitschr. f. anal. Chem. 10 (1871) 305; vgl. demgegenüber Juptner v. Jonstorff, Fortschritte im Eisenhüttenlaboratorium, Bd. 2, Leipzig 1896, S. 153; Woy, Chem.-Ztg. 21 (1897) 470. Woy (loc. cit.) erhält bei der Bestimmung des Phosphors in eisenreichen Substanzen eisenhaltige Niederschläge auch bei Anwendung von Zitraten. Juptner (loc. cit.) empfiehlt bei solchen Niederschlägen einen Zusatz von Weinsäure zur Molybdatlösung.

⁴⁾ Procter u. Seymour-Jones, Journ. Soc. Chem. Ind. 30 (1911) 404.

⁵⁾ de Koninck, loc. cit. S. 591, Fußnote 3, Bd. 2, S. 146.

⁶⁾ de Koninck, loc. cit. S. 591, Fußnote 3, Bd. 2, S. 162.

⁷⁾ Wolbling, Arsen, Antimon, Zinn, Bd. XVII/XVIII der Sammlung: Die chemische Analyse, Stuttgart 1914, woselbst sich auch zahlreiche andere analoge Erscheinungen angeführt finden, auf die daher an dieser Stelle verwiesen sei.

von antimonhaltigem Blei der lösenden Salpetersäure zugesetzt, worauf man das Blei durch Schwefelsäure ausfällt¹⁾. Des weiteren wird bei der elektrolytischen Trennung des Eisens, Kobalts und Zinks vom Nickel nach Basse und Selve²⁾ eine organische Verbindung, am besten Weinsäure, zugesetzt, um die Fällung der Hydroxyde durch das zugesetzte Alkali zu hemmen. Weinsäure verhindert nach Jüptner v. Jonstorff³⁾ auch die unter Ausscheidung von Molybdänsäure vor sich gehende Zersetzung der Molybdänsäure beim Erhitzen. Analog wirkt nach Woy⁴⁾ die Zitronensäure, die auch zur Verhinderung der Mitfällung von Aluminium, Kalzium, Magnesium und Eisen bei der Phosphorsäurebestimmung mittels Ammoniak und Magnesiamixtur empfohlen worden ist. Es soll sich dabei die Zitronensäure besser bewähren⁵⁾, als die zuerst von Otto in den dreißiger Jahren des vorigen Jahrhunderts zu demselben Zweck empfohlene Weinsäure⁶⁾. Es liegt auf der Hand, daß den erwähnten Fällungsverhinderungen bei den Trennungsmethoden, deren sich die analytische Chemie bedient, die größte Bedeutung zukommt. So erfolgt die Fällung des Zinks als Sulfid bei der Scheidung von Zink und Aluminium⁷⁾ und bei der Trennung des Zinks vom Nickel⁸⁾ in Gegenwart von Alkalitartarat oder Weinsäure; aus einer zink-, eisen-, mangan- und chromhaltigen ammoniakalischen Lösung wird nach Zusatz von Weinsäure oder Seignettesalz durch Schwefelammonium Zink, Eisen

¹⁾ Streng, Dinglers polyt. Journ. 151 (1859) 389. Ähnliches siehe auch bei Großmann bei der Fällung von Nickel in Nickelstahl mit Diazandiamidin. Vgl. Bd. XVI der Sammlung: Die chemische Analyse, Stuttgart 1918

²⁾ Basse u. Selve, D.R.P. Nr. 64251; Zeitschr. f. angew. Chem. 5 (1892) 519.

³⁾ Jüptner v. Jonstorff, Fortschritte im Eisenhüttenlaboratorium, Bd. 2, Leipzig 1896, S. 158.

⁴⁾ Woy, Chem.-Ztg. 21 (1897) 470.

⁵⁾ Warington, Journ. Chem. Soc. London [2] 1 (1863) 304, ist der Ansicht, daß die Mitfällung von Magnesiumsalz durch den Zitronensäurezusatz sicherer vermieden werde als durch den Weinsäurezusatz, während Fresenius, Neubauer u. Luck, Zeitschr. f. anal. Chem. 10 (1871) 187, für die eine wie für die andere Säure eine ausreichende Wirkung in dieser Hinsicht bestreiten. Nach Knapp, Ebenda 4 (1865) 152, soll bei viel Al_2O_3 die Tartaratmethode überhaupt nicht für die Phosphorbestimmung angewandt werden können, da in diesem Fall die Fällung ganz ausbleibt. Ueber die bei Zusatz der Magnesiamischung zu der Phosphorsäure, Zitronensäure und Ammoniak enthaltenden Lösung stattfindenden Prozesse siehe Reitmaier, Zeitschr. f. angew. Chem. 2 (1889) 702

⁶⁾ Siehe ferner W. Mayer, Chem. Zentralbl. 1857, 747; Fresenius, Zeitschrift f. anal. Chem. 3 (1864) 143.

⁷⁾ de Koninck, loc. cit. S. 591, Fußnote 3, Bd. 1, S. 599

⁸⁾ de Koninck, loc. cit. S. 591, Fußnote 3, Bd. 1, S. 607.

und Mangan gefällt, während Chrom in Lösung bleibt¹⁾; unter den gleichen Bedingungen wird aus einer Eisen und Aluminium²⁾ oder Eisen und Chrom³⁾ allein enthaltenden Lösung nur das Eisen durch Schwefelammonium ausgefällt; Kadmium wird vom Zink⁴⁾ bei der Fällung mittels Kali- oder Natronlauge durch Zusatz von Alkalitartrat getrennt, und in gleicher Weise wird die Mitfällung des Kupfers mit dem Kadmium⁵⁾ durch Natriumtartrat verhindert. Endlich bedient man sich der fällungsverhindernden Wirkung der Zitronensäure, der freien Weinsäure oder eines Alkalisalzes derselben auch bei der Trennung des Arsens vom Antimon⁶⁾ sowohl als von den Metallen der Eisengruppe⁷⁾, wobei das Arsen in der gewöhnlichen Weise als Ammoniummagnesiumarsenat ausgefällt wird.

Eine Fällungsverhinderung kann mitunter auch über das Ziel hinausschießen, indem durch den Zusatz eines der erwähnten Stoffe nicht nur die Fällung des einen Metalls völlig verhindert, sondern auch diejenige des anderen unvollständig gemacht werden kann. Ist doch schon bei der Fällung des Aluminiums durch Ammoniak⁸⁾ und bei der Fällung des Kupfers⁹⁾ mit Alkalihydraten eine bei diesen Basen häufig vorkommende Verunreinigung mit organischen Substanzen imstande, die Fällung des betreffenden Metalls vollständig zu hemmen¹⁰⁾.

Im Anschluß an diese Fällungsverhinderungen sei auch der interessanten Hemmungswirkung gedacht, welche die in den Fettsäuren vorhandenen freien Fettsäuren bei dem Nachweis von Erdölpech mittels der HgBr_2 -Fällungsprobe ausüben, eine Hemmungswirkung, welche die Entfernung der freien Fettsäuren vor Ausführung der Probe¹¹⁾ notwendig macht¹²⁾.

¹⁾ de Koninck, loc. cit. S. 591, Fußnote 3, Bd. 1, S. 572.

²⁾ de Koninck, loc. cit. S. 591, Fußnote 3, Bd. 1, S. 572.

³⁾ de Koninck, loc. cit. S. 591, Fußnote 3, Bd. 1, S. 573.

⁴⁾ de Koninck, loc. cit. S. 591, Fußnote 3, Bd. 2, S. 117.

⁵⁾ Béhal. Journ. Pharm. Chim. [5] 11 (1885) 558; Kohnert, Inaug.-Dissert., Berlin 1886, Zeitschr. f. anal. Chem. 27 (1888) 213

⁶⁾ de Koninck, loc. cit. S. 591, Fußnote 3, Bd. 2, S. 223.

⁷⁾ de Koninck, loc. cit. S. 591, Fußnote 3, Bd. 2, S. 232, gibt jedoch an, daß die Resultate nicht besonders scharf seien

⁸⁾ de Koninck, loc. cit. S. 591, Fußnote 3, Bd. 1, S. 573.

⁹⁾ de Koninck, loc. cit. S. 591, Fußnote 3, Bd. 2, S. 17.

¹⁰⁾ de Koninck, loc. cit. S. 591, Fußnote 3, Bd. 1, S. 573, empfiehlt daher im ersten Fall, die organische Substanz durch Behandlung mit Kaliumchlorat in der angesäuerten Lösung zu zerstören

¹¹⁾ Siehe bei Quecksilberkatalysen

¹²⁾ Vgl. Maicousson, Zeitschr. f. angew. Chem. 24 (1911) 1297

Endlich sei noch die Verhinderung der Bildung des durch seine grüne Flamme charakterisierten Borsäureäthers bei dem Nachweis der Borsäure durch Methyl- oder Aethylalkohol und konzentrierter Schwefelsäure¹⁾ in Gegenwart von Wein- oder Phosphorsäure²⁾ erwähnt, die wiederum völlig anderer Art ist.

Wie schon erwähnt, sind es demnach die heterogensten Erscheinungen, die mit Rücksicht auf ihre mehr oder weniger enge Beziehung zur Katalyse in dem vorliegenden Kapitel zusammengedrängt worden sind. Eine Fülle von Tatsachen aus dem Gebiet der analytischen Chemie könnten hier noch angereicht werden, doch würden hierdurch die Grenzen dieses Buches allzuweit gezogen

¹⁾ de Koninck, loc. cit. S. 561, Fußnote 8, Bd. 2, S. 569.

²⁾ Vielleicht verdanken diese Säuren ihre Gegenwirkung ihrem viel ausgeprägteren Säurecharakter, der eine rasche Einwirkung auf den Alkohol gestattet, wodurch der nur langsam reagierenden, äußerst schwachen Borsäure der zu ihrer Veresterung notwendige Alkohol entzogen wird.

Sachregister.

- Abbleichen von Malerfarben 548.
- Abdissoziation von Wasserstoffionen aus Glycerin 168.
- Abelsche Methode der Prüfung von Explosivstoffen auf Stabilität 546, 547.
- Abflachung des Quecksilbertropfens in feuchtem Ozon 580.
- des Quecksilbertropfens in ozonisiertem Terpentinöl 580.
 - des Quecksilbertropfens in Wasserstoffperoxyd 580.
- Abhängigkeit der Entgiftung von Kochsalz von der Mehrwertigkeit und der elektolytischen Lösungstension der Kationen 294.
- Abscheidung von Brom bei der Verbrennung bromhaltiger organischer Stoffe mittels Platinasbest 360
- von Kohlenstoff bei der Elementaranalyse nach Kopfe 358.
 - von Quecksilber auf Gold zum Nachweis des Quecksilbers 522.
- Abschwächung der Hydroxylionenwirkung durch das Bariumion 291.
- durch Methan 332.
 - der Sauerstoffwirkung bei der fraktionierten Verbrennung durch Stickstoff 332.
 - gegenseitige von Natronlauge und Bariumhydroxyd 291.
 - schwacher Säuren durch ihre Salze 312, 313.
- Absorbierende Agenzien bei der Verbrennung von stickstoff-, schwefel- oder halogenhaltigen Stoffen 358, 359
- Absorption von Äthylen durch ammoniakalische Kadmiumlösung bei der Äthylenbestimmung im Leuchtgas nach Winkler 327.
- von Äthylen durch schwefelsaure Kupfersulfatlösung 550.
 - von Halogenwasserstoff durch titrierte Alkalilösung 360.
 - des Kohlenoxyds durch ammoniakalische Kupferchloridlösung 380.
- Absorption der Kohlensäure mit Natronkalk beim Drenstedtverfahren 377.
- beim Vakuumverfahren von Hempel 400.
 - von Kohlensäure 315, 317, 318, 319, 321, 342, 361, 377, 398, 399, 401, 500.
 - von Kohlensäure bei der Elementaranalyse 361, 377.
 - von Kohlensäure und Chlor durch Alkalilauge zur Bestimmung der beiden Gase 500.
 - der Kohlensäure und der schweren Kohlenwasserstoffe bei der Gasanalyse nach Drehschmidt 315.
 - von Ozon mittels Arsenitlösungen 349
 - von Sauerstoff durch Harze und Harzöle 434, 435. Beeinflussung durch Sikkative 434, 435.
 - von Sauerstoff durch Phosphor 538 bis 540.
 - von Schwefel, Halogen und Stickstoff mittels Bleisuperoxyd 362, 363, 366, 367, 370, 377.
 - von Schwefelsäure durch Kaliumkarbonat bei der Tiefrunkchen Modifikation der Valentinschen Schwefelbestimmung im Leuchtgas 325.
 - von Schwefelsäure durch Kaliumkarbonat oder Kalilauge bei der Knublauchschen Schwefelbestimmung im Leuchtgas 325, 326.
 - von Schwefelsäure durch Natronlauge bei der Valentinschen Schwefelbestimmungsmethode im Leuchtgas 324.
 - von Schwefelsäure durch Soda bei der Schwefelbestimmung in Pyriten nach dem Drenstedtverfahren 371
 - von Schwefeltrioxyd in bromhaltiger Salzsäure 353.
 - von schweren Kohlenwasserstoffen 315.
 - von Schwefelwasserstoff durch ammoniakalische Kadmiumlösung bei der Schwefelbestimmung im Leuchtgas nach Calkins 326.

- Absorption durch Silberlösung, ammoniakalische, bei der Schwefelbestimmung im Leuchtgas nach Winkler 327.
- von ungesättigten, gasförmigen Kohlenwasserstoffen durch Bromwasser 342
 - — — — durch rauchende Schwefelsäure 342. 343.
 - von Wasser mittels Chlorkalzium 399 400.
 - von Wasser bei der Elementaranalyse 361.
 - von Wasserstoff bei der katalytischen Hydrierung 508
 - von Wasserstoff mittels Palladium 329. 330 331. 334. 335. 341—343.
- Absorptionsapparat von Cairasco-Plancher 362.
- — — Anwendung bei dem Verfahren von Breteau und Leroux 362.
 - bei der katalytischen Hydrierung nach Sabatier-Senderens 508.
 - beim Dennstedtverfahren 366 370. 371 374. 375. 377.
 - beim Vakuumverfahren von Hempel 399.
 - von Volhard-Fresenius, Anwendung bei der Schwefelbestimmung in Kohle von Brunck 496
- Absorptionsbanden der Naphthoresorzinfarbstoffe aus Galaktose 232. 238
- der Naphthoresorzinfarbstoffe aus Glukose 232. 238.
 - der Naphthoresorzinfarbstoffe aus Mannose 232. 238.
 - der Phlorogluzin- und Ozinfarbstoffe aus Pentosen 218. 219.
- Absorptionsgefäß für Sauerstoff beim Dennstedtverfahren 370.
- Absorptionsgefäße für Wasser und Kohlensäure beim Dennstedtverfahren 370.
- nach Volhard 327.
- Absorptionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs durch Kupferchloridlösung 370.
- des Sauerstoffs durch Pyrogallol, Beschleunigung durch Sublimat 420.
- Absorptionsmaximum für Sauerstoff bei alkalischen Pyrogallollösungen 50.
- Absorptionsmethode von Lindemann 539.
- Absorptionsmittel für Brom 366. 371
- für Chlor 366.
 - für Halogene und Schwefel bei der Verbrennung nach dem Verfahren von Zulkowsky und Lepéz 360.
 - für Kohlensäure siehe Absorption von Kohlensäure.
 - für Schwefelsäure 366. 367. 371.
 - für schweflige Säure 366. 371.
 - für Stickoxyde 366.
- Absorptionspipetten für Wasserstoff 341.
- Absorptionschlange 401.
- Absorptionsstreifen des bei der Furfurol-Harnstoffreaktion entstehenden Farbstoffs 248
- des bei der Liebermannschen Reaktion entstehenden Farbstoffs 234
- Absorptionsverhältnis einer mit Natronlauge behandelten Normallösung von bestimmtem Milchsückergehalt 59.
- Absorptionsvermögen des Oels für Sauerstoff 433. 434.
- des Phosphors für Sauerstoff 540
- Abspaltung von Ameisensäure bei der Leinöl-Schwefelsäurereaktion 576.
- von Chromogen in der Milch 557 558
 - von Glycerin bei der Leinöl-Schwefelsäurereaktion 576.
 - von Kohlenoxyd aus Furfurol mittels Nickel 487.
 - von Sauerstoff siehe Sauerstoffabspaltung.
 - von schwefliger Säure bei der Leinöl-Schwefelsäurereaktion 576.
 - von Wasser siehe Wasserabspaltung
- Abspaltungen von Halogen mittels Eisen 486.
- von Kohlenoxyd mittels Eisen 486. 487.
 - von Sauerstoff mittels Eisen 486.
 - von Stickstoff mittels Eisen 486.
 - von Wasserstoff mittels Eisen 486. 487.
- Abstumpfung der Säure durch Zinkoxyd bei der Permanganatitration des Mangans, Nachteile der Abstumpfung infolge der vergrößerten Mitfällungstendenz des Manganoxyduls 461.
- Abweichungen der Gefrierpunktsniedrigung bei Chlorkiden 287. 288
- Achroodextrin 150. 156
- Adamkiewiczsehe Reaktion 298 563. 564. 565.
- Addition von Brom an Doppelbindungen 425.
- von Halogenwasserstoff an Alkylene 210
 - von Jod an ungesättigte Fettsäuren und ihre Glyceride 424.
 - von Sauerstoff an Hypojodit im Entstehungszustand 275.
 - von Wasserstoffperoxyd an Formaldehyd 557. 558. 581.
 - der Wirkung von einwertigen Kationen auf die Arsensulfidfüllung 291
 - der Wirkung von zweiwertigen Kationen auf die Arsensulfidfüllung 291.
- Additionsphase der Kondensation von Aminen mit Ketonen 523
- Additionsverbindung von Chlorzink und dem Amin als Katalysator der Keton-Aminreaktion 523. 524.

Additionsverbindung zwischen Salzsäure und Alkohol 24.
 Adlersche Benzidinprobe 478.
 Adrenalinfeber, Kalziumsalzwirkung auf dasselbe 295.
 Adsorption 142. 290. 303. 325. 460—462. 533. 538.
 — als Ursache der Mitfällung 303.
 — durch Zinddioxidhydrogel 533.
 — von Kaliumkarbonat durch Bariumsulfat 325.
 — von Milchsucker an Eiweiß und Fett 142.
 — von Neutralsalzen 299.
 Adsorptionsbindung als Ursache der unvollständigen Manganoxydation bei der Permanganattitration 460.
 Adsorptionsfähigkeit des Manganperoxydniederschlags 461. 462.
 — Verlust derselben durch Wasserstoffionenwirkung 461.
 Aenderung der Reaktionsordnung der Jodwasserstoffzersetzung im Licht 553.
 Äpfelsäurebestimmung 590.
 Äpfelsäurefällung 258. 587.
 — durch Kalkwasser 258.
 — Verhinderung durch Zitronensäure 258.
 Aethanbestimmung neben Methan und Wasserstoff 513.
 Aethangehalt des Oelgases 331.
 Aethanverbrennung 330. 331.
 Aethanwirkung auf die Oxydation des Phosphors 538.
 Aethanzerlegung an der glühenden Nickelspirale 513.
 Aether, Anwendung bei der Bestimmung von Harz in Seife 201.
 — Anwendung für die Belliersche Reaktion 571.
 — Anwendung für die Unterscheidung von Mandel-, Aprikosen- und Pfirsichkernöl 571.
 — Anwendung zur Unterscheidung von Pentose und Glukuronsäure 224.
 — gestandener, Wirkung auf die Bishopsche Reaktion 579.
 — Wirkung auf Kobaltoxydul 578.
 — Wirkung auf die Kreissche Reaktion 578. 579.
 — Wirkung auf die Phlorogluzinreaktion 578. 579.
 — Wirkung auf die Sesamölreaktionen 579.
 Aetherbildung 1. 2. 8. 203. 204. 521.
 — mittels Thoriumoxyd 521.
 Aetherextraktion 224 239 241. 243 574.
 — des Naphtoresosin-Glukuronsäurefarbstoffs 224.

Aetherextraktion des α -Oxymethylfurfurals aus Honig 239. 241.
 — aus Milch 243.
 Aetherifikationsdaten, Beeinflussung durch Wasseranlagerung an ungesättigte Säuren 210.
 Aethersche Öle, Vanillinsalzsäurereaktion 562.
 — Phlorogluzinlösung 567. 571.
 Aetherperoxyd 567. 571.
 Aetherperoxydwirkung auf die Kreissche Reaktion 567.
 Aetherwirkung auf das Phosphorleuchten 538. 540.
 — auf die Grünfärbung der Wasserstoffflamme bei der Dumaschen Phosphorprobe 542.
 — auf die Rhodanisenreaktion 585. 586.
 Aethylalkoholestereifikation 202 207. 209. 210.
 Aethylalkoholspaltung mittels Kupfer 511.
 — mittels Nickel 511.
 Aethylazetatbildung 207.
 Aethylazetatkatalyse 122 163. 196. 379.
 Aethylbenzolbildung durch Kupferreduktionskatalyse des Styrols 510.
 Aethylbenzolfornel 510.
 Aethylenbestimmung in Benzol und benzolhaltigen Gasgemischen durch katalytische Hydrierung 343 344.
 Aethylenhydrierung mittels Eisen 438.
 Aethylenkohlenwasserstoffbildung aus Alkoholen mittels Thordioxyd 412. 520.
 — aus tertiären Alkoholen mittels Aluminiumchlorid 412.
 — aus tertiären Alkoholen mittels Aluminiumphosphat 412.
 — aus tertiären Alkoholen mittels Aluminiumsulfat 412.
 — aus tertiären Alkoholen mittels Kalziumsulfat 412.
 — aus tertiären Alkoholen mittels Kupfer 412 512.
 — aus tertiären Alkoholen mittels Nickel 512.
 — aus tertiären Alkoholen mittels Thoriumverbindungen 412.
 — aus tertiären Alkoholen mittels Zinkchlorid 412.
 Aethylenkohlenwasserstoffhydrierung mittels Nickel 412.
 Aethylenkohlenwasserstoffnachweis bei der Alkoholdifferenzierung 412.
 Aethylenpaltung mittels Eisen 487.
 Aethylenverbrennungstemperatur 330.
 Aethylenwirkung auf die Sauerstoffabsorption mittels Phosphor 538.

- Äthylenswirkung auf Platin 587. 588.
 Äthyl-m-kresylat 521.
 Äthyl-o-kresylat 521.
 Äthylperoxydnachweis 578
 — neben Wasserstoffperoxyd 578
 Äthylschwefelsäure als Reagens auf
 Solanin 179
 Äthylzyklohexanbildung durch Nickel-
 reduktionskatalyse des Styrols 510.
 Äthylzyklohexanformel 510.
 Ätzkali zur Absorption von Kohlen-
 säure 398. 399.
 Ätzprozeß des Indigos 582. 583.
 Affinitätsbestimmung von Basen 84.
 Affinitätskonstante der Katalysator-
 säure 285. 286.
 — der Säuren 107. 118. 114. 257
 Agglutination 301.
 Aggregation, molekulare 10.
 Agostinus Goldreagens auf Trauben-
 zucker 66. 586.
 Akkumulatoren 581.
 Akridinformel 506
 Alclidinumwandlung in α , β Dimethyl-
 chinolin 506.
 Aktinismusgrad 552.
 Aktivatoren 384. 385. 499. 590.
 — der Kobaltnitratkatalyse von Hypo-
 bromtösungen 499.
 — des Quecksilbers gegenüber Guajak-
 tinktur 590.
 Aktive Ionen bei der Hydrolyse von
 Ester und Rohrzucker 290.
 — Masse der Katalysatorsäure 288.
 Aktiver Ester 280
 — Sauerstoff 332. 333. 514. 579 (siehe
 auch Sauerstoff, aktiver).
 — Sauerstoff bei gebleichter Leinwand
 und Baumwolle 579.
 — Zustand des Palladiums gegenüber
 Wasserstoff 848.
 Aktivierter Sauerstoff, Einwirkung auf
 Methan 332. 333
 Aktivierung der Biuretreaktion durch
 basische Substanzen 95.
 — der Diastase durch schwache Säuren
 164. 170.
 — der Diastase durch Wasserstoffionen
 164. 170.
 — der Formaldehyd-Morphinreaktion
 durch Ferrisalz 555.
 — der Hämase und der kolloidalen Me-
 talle durch Hydroxyionen 99.
 — der Halogene durch Behchtung 269.
 — der Halogene durch stille elektrische
 Entladung 269.
 — der Kohlenwasserstoffzersetzung 412.
 — der normalen und pathologischen
 fermentativen Prozesse durch Koch-
 salz 299.
 Aktivierung der Peroxydase durch Was-
 serstoffionen 102.
 — der Sublimatreduktion mittels Wasser-
 stoffperoxyd durch Mangandioxyd 470.
 — der Trommerprobe durch basische
 Substanzen 90. 91. 93.
 — der Trommerprobe durch Bleiazetat
 90.
 — der Wasserstoffentwicklung durch
 Kupfersulfat 382—384. 418.
 — der Wasserstoffentwicklung durch Pla-
 tin 382—384. 418.
 — der Wasserzersetzung mittels Magne-
 sium durch Ammoniumsulfat 301
 — des Goldhydrosols durch Sublimat
 489.
 — des Invertins durch Wasserstoffionen
 102.
 — des Mangandioxyds bei der Wasser-
 stoffperoxydkatalyse durch Sublimat
 469. 470.
 — durch Platinmetalle 382—385.
 — durch Quecksilber 427. 428.
 — von Ferrosulfat durch Kupfersulfat
 419. 479.
 — von Jodionen durch Komplexbildung
 264. 265
 — von Katalase durch Kochsalz 299.
 — von Katalysatoren durch Komplexbildung mit Jodionen 264. 265.
 — von Kupferchloridlösungen durch Pal-
 ladiumchlorid auf die Kohlenoxydoxy-
 dation 318
 — von Kuprisalzen bei der Guajakoxi-
 dation durch Ammoniakspuren 101.
 — von Quecksilbersalzen bei der Guaja-
 koxydation durch Erdkarbonate und
 Spuren von Alkaliboraten und Ace-
 taten 101.
 — von Quecksilbersalzen durch geringe
 OH-Ionenkonzentrationen bei der Di-
 phenylkarbazidreaktion 100
 — von Quecksilbersalzen durch geringe
 OH-Ionenkonzentrationen bei der Oxy-
 dation der Guajaktinktur 100. 101.
 — von Quecksilbersalzen durch geringe
 OH-Ionenkonzentrationen bei der Oxy-
 dation des Aloins 100.
 — von Quecksilbersalzen durch geringe
 OH-Ionenkonzentrationen bei der Oxy-
 dation des Pyrogallols 100.
 — von Sauerstoff bei der Ammonium-
 persulfat-Zellulosereaktion 579.
 — von Sublimat siehe Aktivierung von
 Quecksilbersalzen.
 — wechselseitige 489. 470.
 Aktivierungen durch Eisen 489—493.
 — mittels Zink 522. 523.
 Aktivität, abgestorbene, von Palladium
 348.

- Aktivität, abgestorbene, von Palladium, Regeneration derselben durch Erhitzen 348
- hydrolytische, der Alkalihalogenide 281.
 - hydrolytische, der Säuren 281 (siehe ferner unter Hydrolyse und Säurewirkung)
 - optische, des nach Engler hergestellten Petroleums 502.
 - reduzierende, des Kobalts als Katalysator 495.
- Aktivitätsänderung des Eisenchlorid-Wasserstoffperoxydsystems durch Komplexbildung 477.
- Aktivitätsprüfung von palladiumierten Metallen 388.
- Aktor 7. 588
- Aktuelle Anzahlität siehe Anzahlität, aktuelle.
- Akzeptor 7 897 478. 588
- Akzeptoren für Hämatinsauerstoff 478.
- Akzeptoroxydation 897.
- d-Alaninisolierung 201. 202
- Albuminnachweis durch Eiweißfällung 299.
- Albuminspaltung 168
- Albuminwirkung auf den Eisennachweis in ammoniakalischer Lösung mittels Schwefelwasserstoff 585 588.
- auf die Jodstärkereaktion 588. 589.
- Aldehydbildung 412 420. 421. 521 522. 559. 566. 587. 588.
- aus höherer Fettsäure und Ameisensäure mittels Thoriumoxyd 521.
 - aus höherer Fettsäure und Ameisensäure mittels Titanioxyd 521
 - aus primären Alkoholen mittels Kupfer 412
 - bei der Einwirkung von Alkohol auf Kaliumbichromat in salzsaurer Lösung 587. 588.
 - durch Säureanhydridspaltung 522.
 - in Fetten und Ölen durch Licht 566.
- Aldehydcharakter der Oxyzellulose 579.
- Aldehyde als Ranziditätsprodukte 227 566. 567.
- der Ligninsubstanz 567.
 - des ranzigen Sesamöls als Träger der Bishopschen Reaktion 228.
 - ranziger Fette und Öle als Träger der Kreaschen Reaktion 228. 229.
- Aldehydgruppe 568.
- Aldehydherstellung aus Acetylen 420. 421.
- Aldehydhydrierung mittels Eisen 488
- Aldehydkondensation mit Pyrrolen 249.
- Aldehydkondensationen mit hochkonzentrierten Säuren 249.
- Aldehydnachweis bei der Alkoholdifferenzierung 412.
- Aldehyd Naphtoresorzinreaktion 566. 567.
- siehe Kleinsche Reaktion.
- Aldehyd-Oxyhydrochromionreaktion 566. 567
- Aldehydperoxybildung 579. 580.
- bei Autoxydationsvorgängen 580.
 - bei der Ammoniumpersulfat-Zellulosereaktion 579 580.
 - bei der Ranziditätsreaktion der Fette mit Phlorogluzin und Resorcin 580
 - intermediäre, bei der Naphtalinoxydation durch Formaldehyd und konzentrierte Schwefelsäure 580
- Aldehyd-Phenolreaktion 566 567.
- Aldehyd-Phlorogluzinreaktion 566. 567.
- siehe Kleinsche Reaktion.
- Aldehydprobe von Velardi 488.
- Aldehyd-Pyrogallolreaktion 566. 567.
- Aldehyd-Pyrrolkörperreaktionen 565.
- Aldehydreduktion mittels Platin und Wasserstoff 345. 346.
- Aldehyd-Resorzinreaktion siehe Kleinsche Reaktion
- Aldehyd-Sesamoheaktion 565 566. 567.
- — siehe Bishopsche Reaktion
- Aldehydspaltung durch Eisen 487.
- durch Nickel 487.
 - katalytische 345. 487. 512
 - mittels Platin 845.
- Aldol 80. 88.
- Aldolkondensation 80. 87—40.
- Aldosereaktion mit Resorzin-Salzsäure 144. 243.
- Alkalieszenzeinfluß auf die Umwandlungsgeschwindigkeit des Halogenkationen 272.
- Alkalieszenzunterschied der Kupferlösung vor und nach der Reduktion mit Traubenzucker und die analytische Anwendung desselben 89. 90
- Alkalibromidwirkung auf die Fällung von Merkursalzen 305.
- Alkalichloridwirkung auf die Arsen-sulfidfällung durch Stontiumchlorid 292
- auf die Fällung von Merkursalzen 305.
 - auf die Salzsäuredissoziation 287.
 - bei der Permanganatitration des Antimons 456
- Alkaliempfindlichkeit der Fruktose 287.
- Alkaligehalt siehe Hydroxyionenkonzentration.
- Alkalihalogenide, hydrolytische Aktivität derselben 281.
- Alkalihydratfällung der Titansäure 592.
- des Aluminiumhydroxyds 591. 592.
 - des Bleis 591.

Alkalihydratfällung des Chromhydroxyds 591.

- des Eisenhydroxyds 591.
- des Kadmiums 591. 595.
- des Kobalhydroxyds 592
- des Kupfers 590 591. 592. 595.
- des Kuprihydroxyds 592.
- des Manganhydroxyds 592.
- des Nickelhydroxyds 592.
- des Silbers 591.
- des Wismuts 590.
- des Zinks 595.

Alkalihydratwirkung auf die Sulfid-Nitroprussidnatriumreaktion 589.

Alkalikarbonatlösungen, Anwendung bei dem Luteschen Eisennachweis 260

Alkalikarbonatschmelzmethode zur Trennung von Silikat und Phosphat 494.

Alkalikationenwirkung auf Erdkalkalkationen 291

Alkalisierung, titrierte, Anwendung zur Absorption von Halogenwasserstoff bei der Halogenbestimmung nach Zulkowsky und Lepéz 360.

Alkalinitätswirkung auf die Kuprihydroxydfällung durch Alkalien 305.

Alkalipersulfat, Anwendung zur Indoxoxydation bei der Indikanprobe nach Amann 193

Alkalisalzmittelfällung bei der Kadmiumfällung 527.

Alkalisalzwirkung auf das Mitfällung von Magnesiumhydrat bei der Fällung der phosphorsauren Ammonmagnesia 300.

Alkalienulfat-Ferrosulfatverbindung 281

Alkalienulfatanwendung bei der Jodbestimmung nach dem Claessonschen Verfahren 359.

Alkalitartrat, Anwendung bei der Trennung des Zinks von Aluminium 594.

— Anwendung bei der Trennung des Zinks von Nickel 594.

— und Zitratwirkung, Anwendung bei der Trennung des Arsens von Antimon 595.

— und Zitratwirkung auf die Fällung der Aluminiumphosphate 592. 593.

— und Zitratwirkung auf die Fällung der Chromphosphate 592. 593

— und Zitratwirkung auf die Fällung der Eisenphosphate 592. 593.

— und Zitratwirkung auf die Fällung der Kadmiumphosphate 592. 593.

— und Zitratwirkung auf die Fällung der Kalziumphosphate 592. 593.

— und Zitratwirkung auf die Fällung der Silberphosphate 592. 593.

Alkalitartratwirkung auf die basische Antimonausscheidung 593

— auf Fällungsreaktionen 592. 595.

Alkalwirkung auf die Farbenreaktion von Cholin mittels Alloxan 569.

— auf Jod 269.

— auf die Jodstärkereaktion 296.

— auf die Nitratreduktion 414.

— auf die Wasserstoffperoxyd-Indigo-reaktion 480

Alkaloid-Benzaldehydreaktionen 560. 561.

Alkaloide als Aktivatoren der Zucker-oxydation durch Kupfersalze 90. 91.

Alkaloid-Eisensalzwirkung 482.

Alkaloidfällungsreagenzien 252.

Alkaloid-Furfurolproben 245.

Alkaloidreaktionen mit dem Cerdioxyd-Schwefelstoffsreagens 519. 520.

— mit Fichdieschem Reagens 516. 517.

— mit Mandelinschem Reagens 518. 519.

— von Melzer 560. 561.

Alkaloidreduktion, elektrolytische 387

Alkaloidwirkung auf die Aldehydoxydation durch Quecksilbersalze 100

— auf die Guajakoxydation durch Quecksilbersalze 100. 101.

— auf die Pyrogalloloxydation durch Quecksilbersalze 100.

Alkaliphosphorsäurereaktion 50. 309.

Alkaliphosphorsäure 50. 309.

Alkohol, Anwendung zur Beschleunigung der Trennung bei Farbstoffextraktionen mit Aether 224

Alkohol-Aetherextraktion bei der Lipidbestimmung 197.

Alkoholatbildung als Ursache der Raze-misierung von Weinsäure und Mandelsäure 36. 37.

Alkoholbestimmung in Essenzen und medizinischen Präparaten neben Kampfer, Benzaldehyd, Chloroform, Aether oder ätherischen Ölen 299.

— in Essigäther 210. 211

Alkohole, primäre, sekundäre und tertiäre 487

— Unterscheidung derselben 487.

Alkoholestereifizierung mit Fettsäuren 520

Alkoholextraktion, Anwendung beim Dennstedtverfahren 367. 370.

Alkoholfällung der Dextrine 155. 157. 158. 169. 170.

— des Glykogens 175.

Alkohollöslichkeit der Phlorogluzide des Furfurols und Methylfurfurols 217.

Alkoholschweis in Essigsäure 355. 356.

— in verschiedenen Flüssigkeiten 356.

Alkoholoxydation 558. 559

- Alkoholoroxydation bei der Platin- und Iridiummohrdarstellung von Döbereiner 855
 — zu Kohlensäure mittels Platin 856.
 Alkoholreduktion mittels Platin und Wasserstoff 845
 Alkohol-Säureanhydridreaktion 205.
 Alkoholumterscheidung mittels Kupferkatalyse 411. 412.
 Alkoholwirkung auf die Empfindlichkeit des Harnstoffnachweises 589.
 — auf Fällungsreaktionen 587.
 — auf die Grünfärbung der Wasserstofflampe bei der Dussardeschen Phosphorprobe 542.
 — auf die Inversion 137. 261.
 — auf die Kalumbichromatreduktion 587
 — auf das Phosphorieuchten 540. 542. 544. 545.
 — auf die Salzsäurereaktion von Schulz 94
 Alkylhalobildung 210.
 Alkylhoddidwirkung auf saure Salze 205.
 Allantoinnachweis 564.
 Allihnsche Methode der Zuckerbestimmung 58. 65. 84. 87. 88 (siehe auch Zuckerbestimmung nach Allihn).
 Alliphansäureamid 92.
 Allotropisierung des Zinns 583.
 Alloxan Cholinreaktion 568. 569.
 Alloxanreagens 97.
 Alloxanreaktion der Ferrosalze in Gegenwart von Ammoniak 96. 97.
 — von Zink, Magnesium, Mangan, Cadmium, Eisenoxyd, Nickel und Kobalt 97.
 Allylalkohol, Wirkung auf das Phlorogluzinsalzsäurereagens 570.
 Allylamin, Wirkung auf das Phlorogluzinsalzsäurereagens 570.
 Allylantipyrin, Wirkung auf das Phlorogluzinsalzsäurereagens 570
 Allylasetessigesther, Wirkung auf das Phlorogluzinsalzsäurereagens 570.
 Allyl-benzyl-phenyl-methylammoniumjodid 267.
 Allylchlorid, Wirkung auf das Phlorogluzinsalzsäurereagens 570.
 Allylgruppe in ätherischen Ölen, Wirkung auf das Phlorogluzinsalzsäurereagens 570
 — in ätherischen Ölen, Wirkung auf Pyrral 570.
 Allylgruppenreaktionen 570
 Allylsulfid, Wirkung auf das Phlorogluzinsalzsäurereagens 570.
 Alcin-Wasserstoffperoxydreaktion 397.
 Altern der kolloidalen Wolframsäure 519.
 Altern der Kolloide 102. 519. Beeinflussung durch Basen 102.
 — färbender Oelgemälde 548.
 — künstliches, des Kautschuks 380.
 Alterungsvorgänge bei der Abnahme der Titerveränderlichkeit von Thioisulfatlösungen 102.
 Alterveränderungen des Sesamöls 227. 228.
 Aluminium als Palladiumträger 583.
 — als Sikkativ 480.
 — amalgamiertes siehe amalgamiertes Aluminium.
 Aluminiumchloridkondensationen 525.
 Aluminiumfällung durch Alkalizetate 585.
 — durch Alkaliformate 595
 — durch Alkalisulfamate 535.
 Aluminiumhydroxydfällung 591 592
 Aluminium-Kalium, weinsaures 591.
 Aluminiummitfällung 594.
 Aluminiumnitratwirkung auf die Chlorsilberfällung 800.
 Aluminiumsalze als Racemisatoren 36. 87
 Aluminiumsulfatwirkung auf die induzierte Salzsäureoxydation 450.
 — auf die Lösung des Zinks in Schwefelsäure 587
 Aluminiumwirkung auf die Fällung von Magnesium und den Metallen der Kalium- und Bariumgruppe 528. 529.
 — auf die Guajak tinktur 530
 — auf Platinrückstände 258.
 Amalgamiertes Aluminium, Anwendung zur Abwasserreinigung 428.
 — Aluminium, Anwendung zur Ausfällung von Tannin 428.
 — Aluminium, Anwendung zur Reduktion von Azeton 427.
 — Natrium siehe Natriumamalgam.
 Amanssche Indikanprobe 193
 Ameisensäure, Anwendung bei der Dextrinspaltung 168
 — Anwendung bei der Starkeverzuckerung 168.
 Ameisensäureabspaltung bei der Leimöl-Schwefelsäurereaktion 576.
 Ameisensäurebildung aus Kohlensäure mittels Palladiummohr 839.
 — aus Traubenzucker durch Säure 56.
 Ameisensäure-Bromreaktion 279. 280.
 Ameisensäureesterifizierung 521
 Ameisensäurekonstitutionsformel 568
 Ameisensäure- α -Naphtholreaktion 568
 Ameisensäure-Permanganatreaktion 442 443.
 — Reaktionsgleichungen derselben 443.
 Ameisensäure-Phlorogluzinreaktion 568.
 Ameisensäure-Resorcinreaktion 568.

- Amesensäurewirkung auf die Schwefelwasserstofffällung des Quecksilbers 598.
 — auf Iridiumtetrachlorid 257.
 Amesensäurezerlegung mittels Kieselsäure 512. 513.
 — mittels Kupfer 512.
 — mittels Nickel 512.
 — mittels Palladium 512.
 — mittels Platin 512.
 — mittels Titanoxyd 512. 513.
 — mittels Wolframoxyd 512. 513.
 Amidoazobenzolbildung 524.
 p-Amidophenol 189. 190.
 p-Amidophenol-Aethiochwefelsäure 189.
 p-Amidophenolglykuronsäure 189.
 Amidosäurenabspaltung aus Peptonen 183.
 Aminbildung durch Wasserabspaltung mittels Thoriumoxyd aus Alkohol und Ammoniak 520.
 Aminchlorhydrate als Reaktionsbeschleuniger 524.
 Amine, primäre 520.
 — sekundäre 520.
 — tertiäre 520.
 Amin-Ketonreaktion 523. 524. 525.
 Amin-Ligninreaktion 550.
 Aminocacchirinsäureglykolid 196.
 p-Aminophenylarsinsäure 809.
 Aminosäureester 202.
 Aminosäuren 182—185. 201. 202.
 Aminübertragung durch Chlorzink 524.
 Ammoniak zur Absorption der Kohlensäure 398.
 — Anwendung bei der van der Ropp-schen Behandlung der Platin-Silberlegierungen 388. 389.
 — Anwendung bei der Verbrennung halogenhaltiger Verbindungen in der kalorimetrischen Bombe 365.
 Ammoniakabspaltung mittels Chlorzink 525.
 Ammoniakalische Kadmiumlösung 326.
 — Silberlösung 327.
 — Silberlösung als Absorptionsmittel für Schwefelwasserstoff bei der Schwefelbestimmung im Leuchtgas 326. 327.
 Ammoniakaliches Wasserstoffperoxyd als Absorptionsmittel für Halogene und Schwefel bei der Verbrennung nach dem Verfahren von Zulkowsky und Lepés 360.
 Ammoniakbestimmung 182. 183. 414.
 — mit Nessler's Reagens 414.
 Ammoniakbildung aus organisch gebundenem Stickstoff bei der Untersuchung organischer Körper nach Pfeiffer-Thurmann 490. 491.
 — aus Phenylhydrazin 418.
 — aus Salpetersäure bei der Platin- und Iridiumdarstellung von Döbereiner 355.
 Ammoniakbildung bei der Einwirkung von Wasserstoff auf Stickoxyd 316.
 Ammoniakfällung des Aluminiumhydroxyds 591. 595.
 — des Ferrihydroxyds 591. 592.
 — durch Platin bei der Nitratbestimmung 490.
 Ammoniaknachweis durch die Bildung von Mangansulfat 96.
 Ammoniakreagens von Jaworowsky für die Zuckernbestimmung 67.
 Ammoniak-Stickoxydreaktion 384. 507.
 Ammoniaktetanie, Herabsetzung der Symptome durch Kalzium- und Strontiumsälze 295.
 Ammoniakwirkung auf das Guajak-Kupfersalzgemisch 101.
 — auf die Alkaptonreaktion des Harns 309.
 — auf die Lösung des Nickelosulfids in Ammoniumpolysulfid 101.
 — auf Karbolsäure 97. 98.
 — auf Maltose 59.
 — auf Milchsucker 59. 69. 310.
 — Hemmung derselben durch Ammoniumsälze 310.
 Ammoniakzersetzungen in der Diehschmidt-schen Platinkapillare 316.
 Ammonium, kohlensaures siehe kohlensaures Ammonium.
 Ammoniumazetat Anwendung bei der Bestimmung der Phosphorsäure und der Metalle der Kalium- und Bariumgruppe nebeneinander 297.
 — bei der Griesbach'schen Nitratnachweismethode 297.
 Ammoniumazetatbildung aus Azetamid 181.
 Ammoniumazetatwirkung auf die Chromhydroxydfällung 300.
 — auf die Nitritnachweismethode von Griesbach 297.
 Ammoniumchromatwirkung auf die Löslichkeit des Bariumchromats 318.
 Ammoniumferrisulfat als Katalysator der Chromatreduktion durch Zink 492.
 Ammoniumkarbonatbildung aus Harnstoff 43.
 Ammoniumkarbonatwirkung auf die Löslichkeit des Strontiumkarbonats 318.
 Ammoniummagnesiumarsenat 592. 595.
 Ammoniummagnesiumphosphatwirkung auf Magnesiumsälze 527.
 Ammoniummolybdat in konzentrierter Schwefelsäure als Reagens auf Atropin 518.
 Ammoniumnitrat als Sikkativ 437.
 — Anwendung zur vollständigen Oxydation der bei der Verbrennung des

- Schwefels in Kohlen im Platinegel entstandenen Sulfite 354.
- Ammoniumnitratwirkung bei der quantitativen Phosphorsäurebestimmung 802.
- Ammoniumoxalat-Sublimatreaktion 552.
- Ammoniumperisulfat, Anwendung bei der Chrombestimmung in Stahl 392. 393.
- Anwendung bei der kolorimetrischen Manganbestimmung 392.
 - Anwendung bei der Manganbestimmung nach Procter Smith 390—392.
 - Anwendung zum Aufschluß von Leichenteilen 185.
- Ammoniumpersulfatwirkung auf Anhydron 577.
- auf die Manganosalzoxydation 390. 391. 392. 393.
 - auf Zellulose 577 579. 580.
 - auf Zink 577.
 - auf Zinn 577.
- Ammoniumphosphormolybdat 258. 584.
- Ammoniumphosphormolybdatfällung 258.
- Ammoniumsulfat als Verzögerer der Methyleneblau-Reduktion durch Invertzucker 61.
- als Verzögerer der Reduktion von Solodainis Reagens durch Invertzucker 61.
- Ammoniumsulfat-oxydation siehe Oxydation von Ammoniumsalzen.
- Ammoniumsulfatwirkung auf die Bac. anthracis-Protease 295.
- auf die Dissoziation des Ammoniumhydroxyds 302.
 - auf die Entfärbung des Methyleneblaus durch Invertzucker 809. 810.
 - auf die Erddalkalfällung mittels Schwefelammonium 308.
 - auf die Fällung des Ammoniumphosphormolybdat 302.
 - auf die Fällung des Arsens aus Arsenatlösung durch das Molybdänreagens 302.
 - auf die Fällung des Bariumsulfats 301.
 - auf die Fällung des Ferrohydroxyds mittels Ammoniak 304.
 - auf die Fällung des Kalzium- und Bariumfluorids 302.
 - auf die Fällung des Kalziumkaliumferrocyanids 301.
 - auf die Fällung des Kalziumkarbonats 304.
 - auf die Fällung des Kobaltferridcyanids 301.
 - auf die Fällung des Manganhydroxyds mittels Ammoniak 304.
 - auf die Fällung des Nickelhydroxyds mittels Ammoniak 303.
 - auf die Fällung des Nickelsulfats 301.
 - auf die Fällung des Nickelsulfids 301. 302.
- Ammoniumsulfatwirkung auf die Fällung des Zinkhydroxyds mittels Ammoniak 304.
- auf die Fällung des Zinksulfids 304.
 - auf die Fällung des Magnesiumhydroxyd mittels Ammoniak 302. 313.
 - auf die Fällung von Magnesiumverbindungen 302. 303. 313.
 - auf die Fällung von Weinsäure durch Chlorkalzium 302.
 - auf die Genauigkeit der maßanalytischen Nickelbestimmung 301.
 - auf die Löslichkeit des Bariumchromats 304.
 - auf die Löslichkeit des Kalziumkarbonats 304.
 - auf die Löslichkeit des Lithiumkarbonats 304.
 - auf die Löslichkeit des Strontiumkarbonats 304.
 - auf die Tonerdelöslichkeit 301.
 - auf die Wasserzersetzung durch Magnesium 301.
- Ammoniumvanadatwirkung auf die Titration der Sulfite mit Permanganat 465.
- Ammoniumperisulfatzersetzung mittels Silbersalz 397.
- Ammoniumnitratlösung 527.
- Amygdalin 104.
- Amylalkohol, Anwendung für den Hainstoffnachweis 589.
- Anwendung zur Extraktion der aus Pentose mit Phloroglucin und Ozin erhaltenen Farbstoffe 218. 219.
- Amylalkoholestifikation 207. 210.
- Amylasetatbildung 207.
- Amylasetatzersetzung 210.
- Amylodextrin 150.
- Analoge der Reaktion der Ranzidatprodukte (Kreische Reaktion) von Oelen und des Lignins mit Anilin und Salzsäure 567. 568.
- mit Phenolen 567.
 - von Glykogen und Stärke 171. 172.
 - zwischen der Permanganat-Salzsäureinduktion und der Permanganat-Oxalsäureinduktion 454.
- Analyse von Futtermitteln 182. 188.
- von Oelgas 331.
 - von stickstoff-, schwefel- oder halogenhaltigen Stoffen nach Kopper 358.
- Andersonsche Reaktion 143.
- Andromedotoxin nachweis 179.
- Andromedotoxin spaltung 179.
- Anfangsgeschwindigkeit bei der Methylazetatverseifung durch Wasser allein 257.
- der Esterifikation 26. 208.
 - Anfangskonstante bei der Esterifizierung siehe Anfangsgeschwindigkeit.

Anfangsverzögerung der Permanganat-Oxalsäurereaktion 445. 446. 449.
 — — — Ausbleiben derselben bei Mangansulfatzusatz 446. 449.
 Angreifbarkeit des Methans durch elektrolytischen Sauerstoff 382
 — des Methans durch Ozon 382. 383.
 — von Wasserstoff durch Kaliumpermanganat 384.
 Anhydrierung 198. 199. 255. 256.
 — des undissoziierten Oxalesäurephenylhydrazons 255. 256.
 — von Kreatin 198. 199.
 — von Oxymethylbenzoesäure 198.
 Anhydroformaldehydanilinbildung 555. 556.
 Anilnazetat als Indikator auf Furfurol 218. 214. 221.
 — als Indikator auf Methylfurfurol 221.
 Anilnazetat-Furfurolreaktion 218. 214. 221. 248.
 Anilnazetat-Methylfurfurolreaktion 221.
 Anilnazetatreagens 214. 248.
 — Darstellung aus den Komponenten 214.
 Anilin-Benzophenonreaktion 524. 525.
 Anilinbildung aus Nitrobenzol durch Eisenchlorür 492.
 — aus Phenylhydrazin 418.
 Anilin-Salzsäure-Kottonölreaktion 567. 568.
 Anilin-Salzsäure-Ligninreaktion 568.
 Anilin-Salzsäurereaktion auf Kunsthonig (u-Oxymethylfurfurol) von Biown 241.
 Anilinsulfat-Chloratreaktion 572. 573.
 Anilinsulfat-Salpetersäurereaktion 572. 573.
 Anilin-Toluidinreaktion 525.
 Anilinsulfat - Unterchlorigsäurereaktion 572. 573.
 Anilinwirkung auf die Veränderlichkeit von Stoffen 588.
 Anionen, komplexbildende siehe komplexbildende Anionen
 Anionenwirkung auf den Diazoessigesterzerfall 181. 182.
 — auf den Eintritt von Säuren in das Molekül des Diazoessigesters 810. 811.
 — auf die Autorazemisation optisch aktiver Ammoniumsälze 267
 — auf die Sauredissoziation 115. 116.
 — auf kathodisches Eiweiß 298.
 — auf Kolloide 298. 308.
 Anisöl 570
 Anlagerung an mehrfach gebundene Kohlenstoffatome 205.
 — von Sauerstoff an die Doppelbindungen der Oelsäure als Ursache der Oeltrocknung 429.
 — von Terpentinoxid an Blutfarbstoff 478.

Anlagerung von Wasserstoff siehe Reduktion.
 — von Wasserstoffperoxyd an Blutfarbstoff 478
 Anodische Oxydation 270.
 — — Begünstigung derselben durch Fluoride 270.
 Anomalie, chemische 375
 Anomalien bei der Permanganat-Oxalsäurereaktion 443
 Anorganische Fermente 388. 389
 Anorganisches Modell für die Peroxydase 581.
 Anregung der Wasserstoffentwicklung siehe Wasserstoffentwicklung.
 Ansteckung, chemische 450.
 — von Mangansalz durch die Schwefelsäureoxydation 464.
 Antagonismus der Kalziumsalze gegenüber Kobragift 295.
 — von Kationen siehe Kationenantagonismus.
 — von Mangan und seinen Begleitmetallen in Pflanzen 469
 — von Wasserstoffionen und Hydroxylionen 28. 29. 46. 174.
 Anthrachinondikarbonsäure 492.
 Anthrachinone in Glukosiden 104.
 Anthrachinonverbrennung nach Dennstedt 372.
 Anthraflavinsäureisomerisierung in Gegenwart von Quecksilber 422
 Antifebrinnachweis 189—192.
 Antifebrinwirkung auf die Tuberkulinreaktion 190
 Antikatalytische Wirkung von Palladiumträgern 583 (siehe ferner Hemmung und Katalyse, negative).
 Antimon-Ammoniumsulfatreaktion 577.
 Antimonsausscheidung, basische 593
 Antimonbestimmung 277. 593.
 — maßanalytische 277.
 Antimonchlorür, Anwendung zum Zurückmessen des Permanganatüberschusses bei der Manganbestimmung nach Mencke 459
 — Wirkungswert 459
 Antimonige Säure, Oxydation mittels Jod 276.
 Antimonnachweis 527.
 Antimon-Permanganatreaktion 456.
 Antimonrothbildung 584.
 Antimonsäurebildung 276.
 Antimonsäurelösungen 80
 Antimonspiegel, Verhalten gegenüber dem ozonisierten Terpentinoxid 578.
 Antimonwasserstoffnachweis mit Schwefel 551
 Antimonwirkung auf die Grünfärbung

- der Wasserstofflampe bei der Dussard-schen Phosphorprobe 542.
 Antipyratika 189—192 580.
 Antipyratika-Aethersäuren 189.
 Antipyrinoxydation durch Benzaldehyd 580.
 Anwendung von Aether und Petroläther zur Bestimmung von Harz in Seife 200 201.
 — von Alkohol und Aether zur Entfettung von Eiweiß 284.
 — von Ferrisulfat, Ferrichlorid, Goldchlorid, Quecksilberoxyd, Salpetersäure oder anderen Oxydationsmitteln bei der Reichschen Eiweißreaktion 235.
 Anzeigen von Leuchtgas mittels Platinschwamm 323.
 Apoptropinhydrolyse 197.
 Apoptropinomerisierung 197.
 Apomorphin-Formaldehydreaktion 557.
 Apomorphin-Hexamethylenetetraminreaktion 572.
 Apomorphinnachweis 516.
 Apparat für die Elementaranalyse von Breteau und Leicou 862.
 — für die Elementaranalyse von Milchsack u. Roth 368.
 — für die Jodionenbestimmung nach Bredig u. Walton 262. 263.
 — für die katalytische Hydrierung mittels Nickel 508. 509.
 — von Fresenius-Will 467.
 — von Groven für die Stickstoffbestimmung 486.
 — von de Koninck für die quantitative Bestimmung der Nitrate 490 491.
 — von Sauer zur Schwefelbestimmung in Koks 352.
 — von Vernon Harcourt für die quantitative Bestimmung der Nitrate 489 490.
 — von Winkler für die fraktionierte Verbrennung 331.
 — zur Bestimmung der Wasserstoffzahl nach Fokin 344.
 — zur Bestimmung von Ozon in Gegenwart anderer oxydierender Substanzen 348. 349.
 — zur Grubenwetteruntersuchung von Winkler 401.
 Apparate für den Phosphornachweis 541. 542. 544.
 Arabinoketose 144.
 Arabinose 180 212. 215. 220. 234.
 Arabinoseberechnung aus dem Furfuralphlorglusid 215 (siehe ferner Berechnung aus den Phloroglusidwerten und Faktor für die Umrechnung von Pentosen).
 Arabinosebestimmung 212. 215.
 Arabinosenachweis 212. 220. 234.
 Arabischer Gummi siehe Gummi, arabischer.
 Arachisolerkennung in Gemischen 570. 571.
 Arbutin 104 178. 179.
 Arbutinnachweis 178 179.
 Arbutinspaltung 178. 179.
 Arenicola-Larvenform 294. 295.
 Argininbestimmung 184.
 Arnoldsche Fleischgenaußreaktion 46.
 Arrow-Root 166.
 Areenabscheidung aus Arseniklösung durch metallisches Kupfer 253.
 Arsenbestimmung 277. 532. 533. 592.
 — maßanalytische 277. 532. 533.
 Arsenglas, Anwendung zur Herstellung der Arsenigsäurelösung für die Uebermangansäuretitration 390.
 Arsenhaltige Stoffe als Palladiumgifte 342.
 Aisenige Säure, Anwendung für den Alkoholnachweis nach Carstanjen 356.
 — Oxydation mittels Jod 276.
 Arsenigammoniumlösungen, Anwendung zur Ozonabsorption 349.
 Arsenigsäureoxydation durch Ozon 349.
 Aisenigsäure-Permanganatreaktion 465 532. 533.
 Arsenigsäures Natrium, Anwendung bei der Chlor- und Brombestimmung mittels der kalorimetrischen Bombe 384.
 Arsenigsäure und Natriumarsenit zur Titration der Uebermangansäure 390 bis 393.
 Arsenigsäurewirkung auf die Schwärzung der Bromelberplatte 532.
 — auf Platinsulfatlösung bei der Wasserstoffoxydation mittels konz. Schwefelsäure 422.
 Arsenikwirkung auf die Grünfärbung der Wasserstofflampe bei der Dussard-schen Phosphorprobe 542.
 Arsenitoxydation durch Ozon 349.
 Arsenitoxydation, Wirkung auf die Sulfitoxydation 464.
 Aisennachweis, mikrochemischer 589.
 Aisenprobe nach Gutzeit 550.
 — nach Marsh 388.
 Arsensaurebildung 278.
 Arsensaurehaltige Schwefelsäure, Anwendung zum Nachweis von Opiumalkaloiden 574.
 Arsensaurewirkung auf die Rhodan-Eisenreaktion 260.
 Arsenspiegel, Verhalten gegenüber dem ozonisierten Terpinol 578.
 Arsensulfidbildung, Wirkung auf die Zinkfällung 471.

- Arsensulfidfällung 291, 292.
 — Beeinflussung derselben durch das Gemisch von ein- und zweiwertigen Kationen 291 292.
 — durch Kationen 290, 291, 292.
 Arsenwasserstoff-Silbernitratreaktion 550
 Arzneistoffe im Harn, Beeinflussung der Reduktionsproben des Traubenzuckers 81.
 Asbest, platinierter siehe platinierter Asbest.
 Aschenbestimmung beim Drennstadtverfahren 365, 370
 — von Zucker 357.
 Asparaginbestimmung 182.
 Asparaginhydrolyse 182.
 l-Asparaginsäureisomerisierung 202.
 Asparaginsäurewirkung auf die Reduktion ammoniakalischer Silberlösungen durch Protoplasma 70.
 Aspergillus niger 469.
 Asphalt 548
 Assamthesaponine 235.
 Atmungssteigerung der Seeigelleier durch Kochsalz 295
 — Herabdrückung derselben zur Norm durch Chlorkalzium 295
 Atomare Lösung von Gasen in Metallen 486.
 Atomgewicht des Eisens 457.
 — des Mangans 457
 — und Raumerfüllung der Substituenten 205.
 Atomgewichtsbestimmung des Molybdäns 350
 Atomvolumen und Raumerfüllung der Substituenten 203.
 Atropa Belladonna 84.
 Atropaminbildung 197.
 Atropasäurebildung aus Apoptropin 197.
 Atropin 84, 518.
 Atropinnachweis 518.
 Aufbau von Polysacchariden in Gegenwart von Säuren siehe Polysaccharidaufbau und Reversionsdextrine.
 Aufglühen des Palladiums als Kriterium für den richtigen Verlauf der Verbrennung bei der Modifikation von Jacobsen und Landesen 374
 — des Platins als Kriterium für den richtigen Verlauf der Verbrennung nach Drennstadt 369, 372, 373, 376.
 Auflockerung der Aufschlußmasse durch Kalk bei Oxydation im Platintiegel nach Eschka und Rothe 354.
 — der Aufschlußmasse durch Magnesiumoxyd bei der Schwefelbestimmung in Mineralkohlen und Koks nach Eschka 354.
 Aufspaltung des Pyrrolkerns 507
 — eines Benzolkerns bei der katalytischen Hydrierung des Karbazols 507.
 Analysungen 2, 4, 5.
 — Beziehung zwischen Auslösung und Katalyse 3, 4, 5.
 Ausmittlung des Phosphors in Vergiftungsfällen 588, 540—545.
 Ausscheidung von Jod aus Jodkalium beim Zerfall des Chromsäure-Oxalsäurekomplexes 588.
 — von Jod aus Jodkalium durch Formaldehyd + Wasserstoffperoxyd 581.
 — von Jod aus Jodkalium durch ranzige Fette 580.
 Autoinduktion bei der Permanganatoxalsäurereaktion 447
 Autokatalysator bei der Permanganatoxalsäurereaktion 447.
 — beim Trockenprozeß der Öle 436, 437.
 Autokatalyse des Methylazetats 256.
 — des Trockenprozesses der Öle 434, 436, 437, 549
 — negative 15, 56, 57, 89.
 — positive 129, 256.
 Autokatalysenformel von Ostwald 549.
 Automatischer Apparat zum Nachweis des Zuckers in Abwässern 232, 238.
 Autoradernisation des Allyl-benzyl-phenyl-methylammoniumjodids 267
 — des d- und l-Propyl-benzyl-phenyl-methylammoniumjodids 267, 268
 — des l-Isobutyl-benzyl-phenyl-methylammoniumjodids 267.
 Autoxydation als Ursache der Trocknung 429, 431, 437.
 — der trocknenden Öle 429, 431, 437
 — des Dimethylfulvens 429.
 Autoxydationstheorie von Hoppe Seyler 389.
 Autoxydationsvorgänge 580.
 Autoxydator 577.
 Azetalaufspaltung 561.
 Azetaldehyd 38, 41, 300, 511, 559, 565.
 Azetaldehydbestimmung 565.
 Azetaldehydbildung aus Äthylalkohol mittels Kupfer 511.
 — aus Äthylalkohol mittels Nickel 511.
 Azetaldehyd-Eiweiß-Nitritsalzsäurereaktion 559
 Azetaldehydkondensation durch Basen mit Phloroglucin 41.
 Azetaldehydnachweis in Formaldehyd 300
 Azetal-Silbernitratreaktion 561.
 Azetamidarstellung 181.

Azetamidhydrolyse 181.
 Azetamidnachweis im Phenasetan 191.
 Azetanilidspaltung 189—192.
 Azetanonwirkung auf die Erregbarkeit des Frochsmuskels 291.
 Azetochloranilidumlagerung, Beeinflussung durch Chloride 287 288.
 — in p-Chlorazetanilid 288
 Azetessigsäure 45 296. 297
 Azetessigsäurenachweis im Harn 296. 297
 Azetol 56.
 Azeton 89 42—45. 56 241 261. 427. 512. 569. 579. 585. 586.
 — gestandenes, Wirkung auf die Bishopse Reaktion 579.
 — Wirkung auf die Kreiseche Reaktion 579
 Azetonbildung aus Isopropylalkohol mittels Kupfer 512.
 Azetonextraktion des α -Oxymethylfurfurals aus Honig 241
 Azeton-Hydroxylaminreaktion 261.
 Azetonkondensation zu Mesitylen mittels Phosphorsäure 569.
 — zu Mesityloxyd mittels Phosphorsäure 569
 — zu Phoron mittels Phosphorsäure 569.
 — zu Xylton mittels Phosphorsäure 569.
 Azetonnachweis von Gunning 45.
 — von Lange 45.
 — von Legal 45
 — von Lieben 44.
 Azeton-Phenylhydrazinreaktion 261.
 Azetonreduktion mittels amalgamiertem Aluminium 427.
 — Begünstigung durch Halogene, Chloral, Chloro- und Bromoform 427.
 Azeton-Salzsäurereaktion auf Kunsthonig (α -Oxymethylfurfural) von Jägerschmidt 241.
 Azetonwirkung auf die Rhodanisenreaktion 585. 586.
 Azetophenonanilinumwandlung in 2-Phenylindol mittels Phenylhydrazinchlorzink 524 525.
 Azetophenone 38. 524.
 Azetophenonenalform 524
 Azetophenonphenetiddibildung mittels Phenetidin-Zinkchlorid 524.
 Azetophenonphenetidinkondensation 524.
 Azetophenonumwandlung in Triphenylbenzol mit salzsäurem Phenetidin als Katalysator 524.
 Azetophenonspaltung 189—192.
 Azetyl- p -amidophenol- Aetherschwefelsäure 189.

Azetyl- p -amidophenol- Glykuronsäure 189.
 Azetylenabsorption durch ammoniakalische Kadmiumlösung bei der Azetylenbestimmung im Leuchtgas nach Winkler 327.
 — durch schwefelsäure Kupfersulfatlösung 560.
 Azetylenbestimmung im Leuchtgas 327.
 Azetylenhydrierung mittels Eisen 488.
 — mittels Nickel zu künstlichem Erdöl vom galizischen Typus 502.
 — mittels Nickel zu künstlichem Erdöl vom kaukasischen Typus 502.
 Azetylenhydrogenationen mittels Nickel 410. 411. 502
 Azetylenkondensation mittels Kupfer 410. 411.
 — mittels Nickel 410.
 Azetylenkupfer 411.
 Azetylenpolymerisation mittels Nickel 410.
 Azetylenbspaltung mittels Eisen 487.
 Azetylentennung von Phosphorwasserstoff 550.
 Azetylenverbrennungstemperatur, Herabsetzung in Gegenwart von palladiumiertem Kupferoxyd 817.
 Azetylen-Wasserreaktion 420
 Azetylenwirkung auf die Oxydation des Phosphors 539.
 Azetylenzersetzung mittels Nickel 410
 Azetylglukosäurereaktion mit Basen 284.
 Azidalbuminbildung durch Einwirkung von Essigsäure auf Eiweiß 251.
 Azidität, aktuelle 116. 125—128. 132. 254 255.
 — des Essigsäureazetatgemisches 575.
 — potentielle 116. 132. 254
 — titrimetrische 254 (siehe Azidität, potentielle).
 Aziditätsbestimmungen mit Hilfe der hemmenden Wirkung von Säuren auf die alkoholische Gärung 254.
 — mit Hilfe der Inversions- oder Esterspaltungsmethode 41. 113. 116—128 196. 255.
 — mit Hilfe der Oxaleessigsäurephenylhydrazonspaltung 255—257.
 — mit Hilfe der titrimetrischen Methode 254.
 — mit Hilfe des Diazoessigsäureerzfalls 129—132. 255.
 — mit Hilfe des Jodkalium-Kaliumjodatgemisches 116 127
 Aziditätsseinfluß auf die Umwandlungsgeschwindigkeit des Halogenkations 272.

- Aziditätssteigerung der Borsaure durch Glycerin 585.
 — der Borsaure durch Mannit 585.
 Azidose 44. 178. 174.
 Azotometer, Anwendung bei der Nitratbestimmung von Uleoh 416.
 — Anwendung zur Messung des Sauerstoffs bei der Wertbestimmung des Braunsteins mittels Wasserstoffperoxyd 467.
 Babbittmetall 90.
 Bac. anthracis-Protease, Gegenwirkung von Kalzium-, Kalium-, Natrium-, Ammonium- und Magnesiumsalzen auf dieselbe 295.
 Bangeche Zuckerbestimmung 76.
 Barbitursäure-Furfurolreaktion 215.
 Barfoedsche Lösung 79.
 — Probe 65. 79.
 Barium als Induktor von Fällungen 526.
 — als Sikkativ 429.
 Bariumbestimmung als Bariumchromat 525 526.
 Bariumchloridwirkung auf die Azetohloramidiemlagerung 288.
 — auf die Gefrierpunktniedrigung 288.
 — auf die Löslichkeit der o-Phthalsäure 288.
 Bariumchromat Löslichkeit 318.
 Bariumfällung 312. 472 587.
 — durch Kieselfluorwasserstoffsäure 587.
 Bariummitfällung 472.
 Bariumoxydwirkung auf die Chromoxyd-oxidation 525 526.
 Bariumperoxydhydrat 54.
 Bariumsulfatfällung, Beeinflussung durch Ammoniumsalze 301.
 — Wirkung auf Chlorate und Nitrate 526.
 — Wirkung auf Eisensalz 526.
 — Wirkung auf Kalziumsulfat 526.
 Bariumsulfatwirkung auf die Eisensulfatfällung 526. 527.
 — auf die Kalziumsulfatfällung 526.
 — auf Nitrate und Chlorate 526.
 Bariumtrennung von Strontium 292.
 Barytwasser, Anwendung zur Harnfällung 188.
 Basendissoziation der unterhalogenigen Säuren 271 272.
 Basengemische, Wirkung derselben auf Dibrombernsteinsäure 284.
 Basenmolekül, undissoziiertes, Einwirkung auf Dibrombernsteinsäure 284.
 — Einwirkung auf die Esterverseifung 288.
 Basenwirkung auf Dibrombernsteinsäure 284.
 Basenwirkung auf die Jodionenkatalyse des Wasserstoffperoxyds 265.
 Basen-salpetersaures Wismut siehe Bismutum subnitricum.
 Basische Substanzen als Aktivatoren der Trommerprobe 90. 91.
 Baudouinsche Reaktion 226—229 246.
 247. 565. 568.
 — Einfluß der Herkunft des Sesamöls auf die Intensität 228.
 — Einfluß des Alters des Sesamöls auf die Intensität 227.
 — Träger derselben 228. 246.
 Baumannescher Wasserstoffperoxydnachweis 265 266.
 Baumwollsamendübelwirkung auf Sesamöl 227.
 Begünstigung der Bariumfällung durch Kaliumchromat 312.
 — der Ferrioxyd Löslichkeit in Mineralsäuren 588.
 — der Uebereritansäurebildung durch Verwendung von Nickelblegen zum Schmelzen der Erze 513. 514.
 — der Veraschung organischer Substanz durch Metalle und ihre Verbindungen 498.
 — von Reduktionsprozessen durch Säuren 252—254.
 Belichtungszeiten 549.
 Belladonninbildung aus Apoptropin 197.
 Belliersche Reaktion 247. 568. 570 571.
 Benedicts Reagens für die Zuckerbestimmung 67.
 Benzaldehyd 38. 284. 512. 560. 561. 580.
 Benzaldehyd-Alkaloidreaktionen 560. 561.
 Benzaldehydanwendung bei der Reichschen Eiweißreaktion 284.
 Benzaldehydbildung durch katalytische Spaltung des Benzylalkohols mittels Kupfer 512.
 — und -spaltung, intermediäre, bei der Einwirkung von Nickel auf Benzylalkohol 512.
 Benzaldehyd-Delphininreaktion 561.
 Benzaldehyd-Digitalinreaktion 561.
 Benzaldehyd-Pikrotoxinreaktion 561.
 Benzaldehyd-Thebainreaktion 561.
 Benzaldehyd-Veratrinreaktion 561.
 Benzaldehydwirkung auf die Oxydation einer ammoniakalisch-alkalischen Antipyrinlösung 580.
 Benzamid 181.

- Benzidin, Anwendung für den Peroxydase-nachweis 333. 450. 478. 481. 581.
 Benzidinblauung durch Blut und Wasserstoffperoxyd 450. 478.
 — durch das Formaldehyd-Wasserstoffperoxydgemisch 333. 481. 557.
 Benzidinchlorid, Anwendung zur Schwefelsäurebestimmung 371.
 Benzidinchlorid-Holzreaktion 567.
 Benzidinchlorid-Ligninreaktion 567.
 Benzidinchlorid-Vanillinreaktion 567.
 Benzidinnachweis 260.
 Benzidinprobe von Adler 478.
 Benzoesäure- und Benzoesäureammonwirkung auf die Oxalsäureoxydation 558.
 Benzoesäurebildung aus Hippursäure 185. 186. 187. 188.
 Benzoesäureesterifizierung mit Methylalkohol 285.
 Benzol 343. 345. 372. 507. 512. 532. 567.
 Benzolbestimmung in Gas 343.
 Benzolbildung bei der Einwirkung von Nickel auf Benzylalkohol 512.
 Benzolformel, zentrale, Stützen derselben durch katalytische Hydrierung 345.
 Benzolsche Phlorogluzinlösung 567.
 Benzolkern, Konstitution desselben 345.
 Benzolkernaufspaltung bei der katalytischen Hydrierung des Karbazols 507.
 Benzoloxydation siehe Oxydation von Benzol.
 Benzolsulfohydroxamsäure, Anwendung bei der Aldehydprobe von Velard 488.
 Benzolsulfosäure 208.
 Benzolsulfosäureester und Aetherbildung 208.
 Benzolverbrennung nach Dennstedt 372.
 Benzophenon-Anilinreaktion 524. 525.
 Benzophenon-Phenylhydrazinreaktion 524.
 Benzoylperoxyd als Beschleuniger der Trocknung der Öle 437.
 Benzylalkoholspaltung mittels Kupfer 512.
 — mittels Nickel 512.
 Beibermeynthese 576.
 Berechnung der Salpetersäure aus der bei der Reduktion nach Beckurts' Vorschrift erhaltenen Salmiakmenge 490.
 — der Sauerstoffzahl aus der Jodzahl 435.
 — des Manganhydroxydgehalts von Braunstein 468.
 — von Furfural aus den Phlorogluzinwerten 218.
 — von Methanalanalysen 328.
 Berechnung von Methylpentosen und Methylpentosenen aus den Phlorogluzinwerten 217.
 — von Pentosen aus den Phlorogluzinwerten 218.
 — von Pentosen aus den Phlorogluzinwerten 213—215.
 — von Pentosen aus der verbrauchten Jodlösung bei der Jolleschen Pentosebestimmung 218.
 Bergamottöl 570.
 Berlinerblaubildung als Maß für die Lichtintensität 552.
 Berlinerblaureaktion für den Blausäurenachweis 403.
 Bernsteinsäure 138.
 Bezeliusche Trennungsmethoden von Nickel und Zink 514.
 Beschickung der Verbrennungsröhre bei dem Kopperschen Verfahren der Elementaranalyse mittels Platin 358.
 — der Verbrennungsröhre bei der Halogen- und Schwefelbestimmung nach Zulkowsky und Lepéz 360.
 — des Reduktionsrohrs 508. 509.
 — des Verbrennungsrohrs beim Dennstedtverfahren 366. 367.
 Beschleuniger von Wasserstoffionenkatalysen als Verzögerer von Hydroxylionenkatalysen 239.
 Beschleunigung, autokatalytische, der Essigsäure auf ihre Bildung aus Methylazetat 256.
 — der Alkoholfällung des Glykogens durch Säuren 175.
 — der Amidspaltung durch Säuren 181 bis 183.
 — der Antimonrothbildung aus Antimonchlorid und Natriumthio-sulfat 534.
 — der Autoradumisation von optisch aktiven Ammoniumsulfaten durch Bromionen, Chlorionen und Jodionen 266. 267.
 — der Bildung der untertrihalogenigen Säure durch Halogenionen 273.
 — der Bildung von Schwefelsäure aus dem Chlorid durch Merkursulfat 421.
 — der Chloratbildung in Chlorbleichungen durch Chloride 273.
 — der Chlorsilberfällung durch Aluminiumnitrat 300.
 — der Chromsäureoxydation des Indigos durch Oxalsäure 581. 582.
 — der Dextrinspaltung durch Säuren siehe Wasserstoffioneneinwirkung auf die betreffenden Substanzen.
 — der Eisenchloridreduktion durch granuliertes Zink mittels Kadmiumchlorid 527.
 — der ersten Teilreaktion des Par-

- manganat-Oxalsäureprozesses durch Chromionen 444.
- Beschleunigung der ersten Teilreaktion des Permanganat-Oxalsäureprozesses durch Ferriionen 444.
- der ersten Teilreaktion des Permanganat-Oxalsäureprozesses durch Silberionen 444
- der Esterspaltung durch Säuren siehe Wasserstoffionenwirkung auf die betreffenden Substanzen.
- der Farbenreaktion von Gallussäure mit Ferrosulfat durch Dinatriumphosphat 575
- der Farbenreaktion von Gallussäure mit Ferrosulfat durch Natriumazetat 575.
- der Farbenreaktion von Gallussäure mit Ferrosulfat durch Natriumkarbonat 575.
- der Farbenreaktion von Gallussäure mit Ferrosulfat durch Natriumlauge 575.
- der Farbenreaktion von Gallussäure mit Ferrosulfat durch Natriumsulfat 575.
- der Ferriionenreduktion mittels Kupfer 414.
- der Ferriionenreduktion mittels Silber 414
- der Ferrosalz-Permanganatreaktion durch Manganosalz 452
- der Ferrosalz-Permanganatreaktion durch Manganosalz, Folgen dieser Beschleunigung für die induzierte Salzsäureoxydation 452
- der Filterveraschung mittels Platin 351. 356
- der Glykogenspaltung durch Diastase 171.
- der Glykogenspaltung durch Säuren 104. 172—176.
- der Glykogenspaltung durch Säuren siehe Wasserstoffionenwirkung auf die betreffenden Substanzen
- der Glykogen-Traubenzuckerumwandlung im Organismus 172. 178.
- der Glykosidspaltung durch Säuren siehe Wasserstoffionenwirkung auf die betreffenden Substanzen.
- der Graphit- und Kokeverbrennung im Platintiegel durch Silberpulver 352.
- der Guajakloxydation mittels Lakase 420.
- der Halogenatbildung durch Hydroxylionen 278
- der Hydrazonbildung durch Phenylhydrazinchlorzink 524.
- der Hypobromitbestimmung mit Arsenigsaure-Natriumbikarbonat durch Jodionen 274.
- Beschleunigung der Indigoxydation mittels H_2O_2 durch Sublimat 420
- der Indigrothbildung durch Säuren 194. 195.
- der Indikationspaltung durch Säuren 192—194 196.
- der induzierenden Reaktion durch Phosphorsäure bei der Permanganattiterstellung für die maßanalytische Eisenbestimmung 453.
- der Isomaltosesynthese durch Wasserstoffionen 156
- der Jodaddition durch Sublimat 424
- der Jodstarkeaktion durch Natriumsalze 308
- der Kaliumbichromat-Salzsäurereaktion durch Alkohol 587.
- der Kaliumchloratzersetzung durch Eisenoxyd 487.
- der Kaliumchloratzersetzung durch Mangandioxyd 487.
- der Knallgaskatalyse mittels Platin 548
- der Kobaltnitratkatalyse von Hypobromitlösungen durch Wasserstoffionen 499.
- der Kohlenwasserstoffverbrennung und der Stickstoffoxydation durch Knallgas 323.
- der Lösung von Quecksilber in Salpetersäure durch Mangannitrat 472.
- der Lösung von Quecksilber in Salpetersäure durch Natriumnitrat 472.
- der Mandelsäurenitrilbildung und -zersehung durch Hydroxylionen 28.
- der Mandelsäurenitrilbildung und -zersehung durch Wasserstoffionen 104. 105.
- der Manganosalzoxydation 420.
- der Manganoxydreduktion mittels Oxalsäure 442
- der Maltosespaltung durch Säuren siehe Wasserstoffionenwirkung auf die betreffenden Substanzen.
- der Methylenblauoxydation mittels Disäuresekieten und Organextrakten 420.
- der Milchsuckerspaltung durch Säuren siehe Wasserstoffionenwirkung auf die betreffenden Substanzen
- der Molybdänsäurekatalyse der Wasserstoffperoxyd-Jodwasserstoffreaktion durch Schwefelsäure 250.
- der Nitrat-Eisenreaktion durch Kupfer 415—417.
- der Oxalsäure-Chromsäurereaktion durch die Indigotin-Chromsäurereaktion 588.

Beschleunigung der Oxalsäureoxydation durch das Ferrosulfat-Mangansulfatgemisch 395.

— der Oxalsäureoxydation durch Mangansulfat 395 582 583.

— der Oxalsäureoxydation durch Schwermetallsalze 582.

— der Oxalsäure-Permanganatreaktion durch Mangansulfat 489—449.

— der Oxydation der Schwefelverbindungen im Leuchtgas durch Eisenoxyd 485.

— der Oxydation durch Brom 585.

— der Oxydation von Ferrosulfat in alkalischer Lösung 56.

— der Oxydation von Ferrosulfat und Ferroammoniumsulfat durch platinerten Asbest 383.

— der Oxydation von Phosphor mittels Kupfernitrat durch Wasserstoffperoxyd und Aether 410.

— der Oxydationen mittels Persulfaten durch Silber Salz 390—394.

— der Ozon-Jodkaliumreaktion durch Licht 554.

— der Permanganat-Oxalsäurereaktion durch Mangandioxydbildung nach Schirow 443 444, 446.

— der Permanganattitration des Eisens durch Mangansulfat 449.

— der Permanganat-Wasserstoffperoxydreaktion durch Mangansulfat 468, 464.

— der Permanganat-Weinsäurereaktion 445.

— der Platinwirkung auf die Oxydation des Ferrosulfats und Ferroammoniumsulfats durch Alkali 383.

— der Platinwirkung auf Jodkalium durch Schwefelsäure 250, 251.

— der Polysaccharidspaltung durch Säuren 104, 105, 144—177.

— der Primärreaktion durch Mangansalz bei der Permanganat-Eisenreaktion siehe Titration des Eisens mit Permanganat.

— der Primärreaktion durch Mangansalz bei der Permanganat-Molybdänreaktion 455.

— der Primärreaktion durch Mangansalz bei der Permanganat-Uranoxydsalzreaktion 455 456.

— der Primärreaktion durch Mangansalz bei der Permanganat-Vanadinsalzreaktion 455.

— der Primärreaktion durch Mangansalz bei der Permanganat-Wolframsäurereaktion 455.

— der Primärreaktion durch Mangansalz bei der Permanganat-Zinnreaktion 456.

Beschleunigung der Pyrogalloloxxydation durch Sublimat 120.

— der Raffinosespaltung durch Säuren siehe Wasserstoffionenwirkung auf die betreffende Substanz.

— der Reduktion ammoniakalischer Silberlösungen durch Natronlauge 70, 71, 98.

— der Razemisierung durch Basen 84, 85 86.

— der Reduktion von alkalischen Sublimatlösungen durch Glycerin 68.

— der Reduktion von Kuprihydroxyd durch Barythydrat 78.

— der Reduktion von Kuprihydroxyd durch Natronlauge 78.

— der reversiblen Kohlenoxydspaltung durch Eisenoxyd 497.

— der reversiblen Kohlenoxydspaltung durch Kobaltoxyd 497.

— der reversiblen Kohlenoxydspaltung durch Nickeloxyd 497.

— der Rohrstockinversion durch Säuren siehe Inversion des Rohrzuckers.

— der Rohrzuckerspaltung durch Säuren siehe Wasserstoffionenwirkung auf Rohrzucker.

— der Salzylsäurereaktion von Scholz durch Alkohol 94.

— der Salpetersäurereduktion mittels des Eisenkupferpaares 415—417.

— der Salpetersäurereduktion mittels des Kupferzinkpaares durch Kohlensäure 414.

— der Salpetersäurereduktion mittels des Kupferzinkpaares durch Neutralsalze 414.

— der Salpetersäurereduktion mittels des Kupferzinkpaares durch Temperaturerhöhung 414.

— der Salpetersäurereduktion mittels des Kupferzinkpaares durch verdünnte Säuren 414.

— der Schwefligsäure-Jodsäurereaktion durch Salze 281.

— der Schwefligsäure-Jodsäurereaktion durch Säuren 281.

— der Stärkespaltung durch Säuren siehe Wasserstoffionenwirkung auf die betreffende Substanz.

— der Silber Spiegelbildung durch Alkali 70.

— der Sublimat-Wasserstoffperoxydreaktion durch Mangandioxyd 470.

— der Trocknung der Öle durch Benzoylperoxyd 437.

— der Trocknung der Öle durch oxoniertes Terpentinol 437.

— der Trocknung der Öle durch andere peroxydhaltige Stoffe 437.

- Beschleunigung der Trocknung des Leinöls durch Blei 428. 480—488 486 487.
 — der Trocknung des Leinöls durch Zink 487.
 — der Tyrosinoxydation mittels Tyrosinase durch Sublimat 420.
 — der Umlagerung durch Basen 28. 80—87.
 — der Vanadinbestimmung mittels chlorwasserstoffsäurehaltigem Alkohol 455
 — der Veraschung organischer Substanzen im Platintiegel durch Silberpulver 852
 — der Verbrennung des elementaren Kohlenstoffs mittels Platin 851—854. 856. 857. 879.
 — der Verbrennung durch Platin und Palladium 851—854 856—882
 — der Verbrennung mittels Wismut 521
 — der Verbrennung organischer Substanzen mittels Platin 858 856—882.
 — der Wasseraddition an Acetylen 420.
 — der Wasserstoffentwicklung mittels Zink und Schwefelsäure durch Magnesiumsulfat 537.
 — der Wasserstoffentwicklung mittels Zink und Schwefelsäure durch Mangansulfat 537
 — der Wasserstoffperoxyd-Alcinreaktion durch Silbernitrat 397.
 — der Wasserstoffperoxyd-Dextrosereaktion durch Alkali 480
 — der Wasserstoffperoxyd-Indigoreaktion durch Ferrosalze 479—481.
 — der Wasserstoffperoxyd-Indigoreaktion durch Silbernitrat 397.
 — der Wasserstoffperoxyd-Jodkaliumreaktion durch Ferrosulfat 478. 479.
 — der Wasserstoffperoxydzerlegung mittels Gold 850
 — der Wasserstoffperoxydzerlegung mittels Platinmetallen 849. 350.
 — der Wasserstoffperoxydzerlegung mittels Silber 850.
 — der Wasserstoffperoxydzerersetzung durch Jodionen 262—265
 — der Wolfamsäurekatalyse der Wasserstoffperoxyd-Jodwasserstoffreaktion durch Schwefelsäure 250
 — der Zellulosespaltung durch Säuren siehe Wasserstoffionenwirkung auf die betreffende Substanz
 — der Zerstörung organischer Substanz durch Mangan 466.
 — der Zerstörung organischer Substanz mit konzentrierter Schwefelsäure durch Metalle 516.
 — der Zuckerzersetzung im alkalischen Medium durch Wasserstoffperoxyd 52. 53. 54. 56
- Beschleunigung der Zuckerzersetzung im alkalischen Medium durch Silberoxyd 56.
 — des Diazoessigsäureesterzfalls durch Säuren siehe Wasserstoffionenwirkung auf die betreffende Substanz.
 — des Drehungsdrückgangs von Glukoselösungen durch Neutralsalz 38
 — des Eiweißzerfalls durch Säuren 181. 183—185.
 — des Farbwechsels bei der Weppenschen Veratrinprobe durch Anhauchen 229.
 — des Rostens des Eisens 252 383. 528.
 — des Rostens des Eisens durch Platin 388.
 — des Rostens von Eisen durch Säurespuren 252.
 — des Trockenprozesses der Öle durch Licht 549. 550
 — des Trockenprozesses der Öle durch die ultravioletten Strahlen einer Ultraviolettlampe 549.
 — durch das gebildete Manganoxydul bei der Permanganatreduktion 445 446.
 — durch Hydroxyionen siehe Beschleunigung durch Alkalien und Hydroxyionenwirkung,
 — durch Jodionen 11. 12 18 108. 130. 262—268
 — durch Neutralsalze 11. 12 277—307
 — durch Salpeter 1
 — durch Säuren 279—290.
 — durch Wasserstoffionen siehe Beschleunigung durch Säuren und Wasserstoffionenwirkung.
 — katalytische siehe Katalyse.
 — von Fällungsreaktionen durch Alkohol 587.
 — von Lösungsvorgängen durch Eisen 492.
 — von Oxydationen durch die Eschka-mischung 354.
 — von Oxydationen durch die Rothe-mischung 354
 — von Oxydationen durch Metallammoniaklösungen siehe Metallammoniaklösungen
 — von Reaktionen durch Licht 11. 547 bis 554.
 — von Reduktionsproben des Traubenzuckers durch Verdünnung des Harns 586
 — von Säurewirkungen durch reaktionsfremde Salze 312.
 Beschleunigungen durch Alkalien 11 12. 27—103. 188.
 — durch Säuren 2. 11. 12. 18. 20—25. 28. 29. 30. 88 41. 43. 58—56. 78. 102. 104—254. 256. 289

- Beschleunigungen durch Wasser 11. 12. 13.
 Bessemerbad 585.
 Bestimmung der Affinitätsgröße mittels
 der Inversionsmethode 107
 — der Affinitätsgröße mittels der Methy-
 lazetatmethode 107.
 — der Affinitätskonstante von Säuren
 107. 118.
 — der Azidität mit Hilfe der Diazo-
 essigestererspaltung 129—132. 255
 — der Azidität mit Hilfe der gärungs-
 hemmenden Wirkung der Säuren 254.
 — der Azidität mit Hilfe der Inversions-
 und Esterspaltungsmethode 41. 113
 116—129 196 255
 — der Azidität mit Hilfe der jodometri-
 schen Methode 116. 117. 127
 — der Azidität mit Hilfe der Oxal-
 säurephenylhydrazonespaltung 255 bis
 257.
 — der Azidität mit Hilfe der Titration
 254.
 — der Bromzahl 425
 — der Cerebroside 196. 197.
 — der Chlorate und Perchlorate mit
 Hilfe der Devardaschen Legierung 418.
 — der Chlorate und Perchlorate mit
 Hilfe des Kupferzinkpaares 417. 418.
 — der Dextrine 80. 104. 145. 150—158.
 168—171.
 — der Dextrine neben Dextrose 80.
 151—158.
 — der Dextrine neben Dextrose, Lavo-
 lose, Invertzucker und Rohrzucker 151
 153—158
 — der Dextrine neben Maltose 151.
 — der Dextrine neben Maltose, Iso-
 maltose und Rohrzucker 151.
 — der Dextrine neben Monosen, Biosen
 und Stärke 168—171.
 — der Dextrine neben Rohrzucker 151
 bis 158.
 — der diacetylierten Säure im Wein 254.
 — der Essigsäure im Wein 254.
 — der Gesamtaazidität des Magensaftes
 127.
 — der Hippursäure 185—188
 — der Holzfaser 99
 — der Hydrolyse durch Diazetonalkohol-
 bildung aus Azeton 128.
 — der Hydrolyse durch Diazoessigester-
 spaltung 128.
 — der Hydrolyse durch Esterkatalyse
 122. 258.
 — der Hydrolyse durch Inaktivierung
 des Kofaktors 128
 — der Hydrolyse durch Rohrzucker-
 inversion 122. 123.
 — der Hydrolyse durch Umwandlung
 des Hvosyamins in Atropin 123.
 Bestimmung der Hydroxylionenkonzen-
 tration 31—34. 89—41 90.
 — der Hydroxylionenkonzentration in
 tierischen Flüssigkeiten 33.
 — der Isomerie von Alkoholen und
 Säuren aus den Esterifikationsdaten
 208—210.
 — der Jodionen 202—205.
 — der Jodzahl zur Unterscheidung der
 trocknenden und nicht trocknenden
 Öle 344 424—426.
 — der Jodzahlvorschriften 425. 427.
 — der Konstitution organischer Körper
 549.
 — der Lipoide 196. 197
 — der Methylpentosane 217. 222.
 — der Methylpentosen 212. 213. 217.
 221 222.
 — der Neutralsalzmenge durch Aende-
 rung der Inversionsgeschwindigkeit
 206
 — der Nitrats durch Reduktion mittels
 Natriumamalgam 427.
 — der Nitrats und Nitrite mit Hilfe des
 Eisenkupferpaares 415—417.
 — der Nitrats und Nitrite mit Hilfe des
 Kupferzinkpaares 414 415.
 — der Oxalsäure durch die Permanganat-
 Oxalsäurereaktion 449
 — der Oxalsäure durch Ueberführung
 in Kaliumkarbonat 588.
 — der Pentosane 212. 213. 222.
 — der Pentosen 212—216 220—228
 — der Raffinose 52. 147—150
 — der reduzierenden Substanzen im
 Harn 84
 — der reduzierenden Zucker neben
 höheren Kohlenhydraten 79 80. 151
 bis 158. 168 169
 — der Salpetersäure 307 388. 522.
 — der Salpetersäure durch das Kupfer-
 Zinkpaar 522
 — der Salpetersäure nach Ullrich 383.
 — der Sauerstoffzahl 430—435.
 — der Säure im Honig 242.
 — der scheinbaren Hydrationszahlen
 381.
 — der Schwefelsäure als Bariumsulfit
 371.
 — der Schwefelsäure mit Benzidin-
 chlorid 371
 — der Stärke 104. 158—171. 222.
 — der Stärke auf polarimetrischem
 Wege 165 166.
 — der Stärke durch Alkoholfüllung 166.
 167.
 — der Stärke durch Bestimmung des bei
 der Hydrolyse gebildeten Zuckers 158
 bis 171.
 — der Stärke durch Verfolgung der

- Hydrolyse mittels des Dilatometers 168.
- Bestimmung der Stärke einer Säure 118.
- 119 (siehe ferner Bestimmung der Wasserstoffionkonzentration).
- der Stärke in Cerealien (Getreide) 159. 161. 162. 163. 164. 222.
 - der Stärke in Futtermitteln 168 bis 171. 222
 - der Stärke in Kartoffeln 161. 165. 166.
 - der Stärke in Körnerfrüchten 161. 163.
 - der Stärke in Nahrungs- und Genußmitteln 160—166. 222.
 - der Stärke in Pfeffer 160.
 - der Stärke in Pressbefe 159. 162.
 - der Stärke in Würsten 162. 163. 165.
 - der Stärke nach dem Gärungsverfahren 166.
 - der Stärke neben anderen Kohlenhydraten 160—162. 168—171.
 - der Stärke neben Dextrin 160. 161. 162. 168—171.
 - der Stärke neben Pentosanen siehe Pentosane.
 - der Stärke neben Rohrzucker 164. 168—171.
 - der Stärke neben Traubenzucker 160. 161.
 - der stickstofffreien Extraktstoffe 168 bis 171.
 - der Sulfite mittels Permanganat 465. 466.
 - der Trockenfähigkeit eines Oels siehe Bestimmung des Sauerstoffzahl
 - der Verbrennungsprodukte bei der organischen Elementaranalyse 398 bis 400.
 - der Wasserstoffionkonzentration durch Diazoesangsterspaltung 129 bis 132. 255.
 - der Wasserstoffionkonzentration durch die gärungshemmende Wirkung der Säuren 254.
 - der Wasserstoffionkonzentration durch Inversion und Esterspaltung 41. 118. 116. 118—129. 186. 255.
 - der Wasserstoffionkonzentration durch Oxalessäurephenylhydrazonspaltung 255—257.
 - der Wasserstoffionkonzentration durch Titration 254.
 - der Wasserstoffionkonzentration im Blut 129—132.
 - der Wasserstoffionkonzentration im Magensaft 113. 196.
 - der Wasserstoffionkonzentration in tierischen Flüssigkeiten 41. 113. 116. 117. 123—132. 196.
 - der Wasserstoffperoxydzersetzungs-fähigkeit des Blutes 546.
- Bestimmung der Wasserstoffzahl 501.
- der Wolframsäure in salzsaurer Lösung mittels Permanganat 455.
 - der Zellulose 176. 177. 178.
 - der Zellulose in Kakao 177.
 - der Zellulose in Mehl 178.
 - des aktiven Sauerstoffs der Mennige mittels Wasserstoffperoxyd 485.
 - des Antimons durch Schwefelwasserstofffällung 598.
 - des Antimons, jodometrische 598.
 - des Arsens durch Permanganattitration 532. 552.
 - des Asparagins 132.
 - des Atomgewichts von Molybdän 350.
 - des Bariums als Bariumchromat 525. 526.
 - des bei der Verbrennung nach Zulkowsky und Lepéz freierwerdenden Broms durch Auffangen in Jodkaliumlösung und maßanalytische Bestimmung des freigewordenen Jods 360. 361.
 - des Benzols im Gas 343.
 - des Blutzuckers nach Bang 76.
 - des Blutzuckers nach Claude-Bernard 80. 81.
 - des Blutzuckers nach Forschebach und Severin 77.
 - des Blutzuckers nach Offier 77.
 - des Blutzuckers nach Reicher und Stein 77.
 - des Blutzuckers nach Waterman 233.
 - des Chroms, gasometrische, mittels Wasserstoffperoxyd 515.
 - des durch die Zuckerwirkung auf Fehlingsche Lösung gebildeten Kupferoxyduls durch Umsetzung mit Chloral-
salben 88.
 - des durch die Zuckerwirkung auf Fehlingsche Lösung gebildeten Kupferoxyduls durch Umsetzung mit Ferrisulfat und Permanganattitration des gebildeten Eisenoxyduls 88.
 - des durch die Zuckerwirkung auf Fehlingsche Lösung gebildeten Kupferoxyduls durch Umsetzung mit Hydrazinsulfat und Messung der Stickstoffquantität 88.
 - des Eisenkarbonyls im Wassergas 584.
 - des Eisens durch Titration mit Permanganat in salzsaurer Lösung 449 bis 454.
 - des Eisens durch Titration mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung 452.
 - des Endpunkts bei der Zuckertitrierung mit Fehlingscher Lösung 75.
 - des Gesamtschwefels in tierischen Geweben nach dem Claessonschen Verfahren 359.

Bestimmung des Gesamtstickstoffs in
Düngemitteln durch Zink-Eisenreduk-
tion in saurer Lösung 492
— des Gesamtstickstoffs nach Bettel 415.
— des Gesamtstickstoffs im Honig 157 158.
— des Glutamins 182.
— des Glykogens 104. 171—176.
— des Indigblaus siehe Indigblaube-
stimmung.
— des Indigrots siehe Indigrotbestim-
mung.
— des Indikans 192—195.
— des Inversionskoeffizienten 115.
— des Kalziums durch die Permanganat-
Oxalsäurereaktion 449.
— des Koeffizienten der Esterkatalyse
115.
— des Kohlenstoffs auf nassem Wege 422.
— des Kohlenstoffs im Graphit 351. 352.
— des Kohlenstoffs mittels der kalori-
metrischen Bombe 363.
— des Kohlenstoff- und Wasserstoffge-
haltes in organischen Substanzen siehe
organische Elementaranalyse
— des Kupfergehalts durch die Trauben-
zuckerreduktionsprobe 90.
— des Mangans mit Silbernitrat 304.
— des Mangans mittels Kaliumpermanganat
456—468
— des Milohzuckers 104. 189—142. 145.
311.
— des Milohzuckers in der Milch, Ver-
sagen der Fluoridmethode 311.
— des Milohzuckers neben Rohrzucker,
polarimetrisch 311.
— des Milohzuckers neben Rohrzucker
durch Reduktion 311.
— des Nickelkarbonyls 584.
— des organischen Kohlenstoffs in Wasser
nach Frankland 415.
— des organischen Stickstoffs in Wasser
nach Frankland 415.
— des Permanganats durch die Per-
manganat-Oxalsäurereaktion 449.
— des Phosphors 364. 543. 544. 545.
— des Phosphors mittels der kalori-
metrischen Bombe 364
— des präformierten Ammoniaks 182
183
— des Protagons 197.
— des Reduktionsvermögens nach Allihn
53 65. 84. 87.
— des Reduktionsvermögens vor und
nach der Inversion 53 132 135—142.
147. 149 152. 155. 156. 158.
— des Rohrzuckers nach der Inversions-
methode 104. 118. 182—144. 148—150.
152 154—158. 168. 169
— des Rohrzuckers nach Jolles 52. 58.
188.

Bestimmung des Rohrzuckers nach Jol-
les, modifiziert von v. Fellenberg 58.
— des Rohrzuckers nach Jolles in kon-
densierter Milch 52.
— des Salzsäurebindungsvermögens der
Albumosen und Peptone 127 128.
— des Sauerstoffabsorptionsvermögens
der Oele mit Chamäleonlösung 459.
— des Sauerstoffs durch Pyrogallolab-
sorption 50.
— des Sauerstoffs in Persulfaten 389.
393. 394
— des Schwefels in Kohlen 352. 354.
495—497
— des Schwefels in Koke 352 354.
— des Schwefels in organischen Stoffen
353
— des Schwefels in Petroleum 353.
— des Schwefels in Steinkohlen (Mineral-
kohlen) 352. 354.
— des Schwefels mittels der kalorimetri-
schen Bombe 364.
— des Schwefels nach Carius 585.
— des Siliziums im Ferrosilizium 354
— des Siliziums im Roheisen 354.
— des Stickoxyds und Stickstoffoxyduls
durch Reduktion mittels Wasserstoff
in Gegenwart von Platin 346.
— des Stickstoffoxyduls durch Spaltung
mittels glühendem Palladium 347.
— des Stickstoffs mittels der kalori-
metrischen Bombe 364.
— des Stickstoffs nach Kjeldahl 184. 187.
— des Titans in Roheisen, Gußeisen oder
Werkzeugstahl 492 498
— des Titers von Permanganatlösungen
mit Hilfe der Permanganat-Oxalsäure-
reaktion 439.
— des Traubenzuckers aus dem restie-
renden Kupfersulfat durch Umsetzung
mit Jodkalium 89.
— des Traubenzuckers im Harn durch
das Chromosaccharimeter Rapid 57. 58.
— des Traubenzuckers, kolorimetrische,
mit Fehlingscher Lösung 88.
— des Traubenzuckers nach Gladmann
69. 70 71.
— des Traubenzuckers nach Rosenthaler
89 90.
— des ungesättigten Charakters organi-
scher Verbindungen durch Wasserstoff-
übertragung 344.
— des Vanadins in salzsaurer Lösung
mittels Permanganat 455.
— des Wasserstoffperoxyds durch Ka-
liumpermanganat 463. 464.
— des Wasserstoffperoxyds mittels
Chromsäure 515.
— des Wasserstoffperoxyds mittels Men-
mige 435.

Bestimmung des Wasserstoffs mittels der kalometrischen Bombe 363 364.

— des Wirkungswertes von Mangan-dioxydpräparaten 469.

— des Zinks durch Alkalichromate 402

— des Zuckers durch Gärung 81

— des Zuckers mit alkalischen Silber-lösungen 70.

— des Zuckers mit Knappscher Lösung 67—69.

— des Zuckers mit Sacchses Lösung 68 69 70.

— des Zuckers nach Allihn 53 65. 84 87 88. 189. 141 154. 155. 169. 174. 175 222

— des Zuckers nach Allihn-Pfäuger 174. 175.

— des Zuckers nach dem Gentels-Stahl-schmidtschen Ferrizyankaliumverfah-ren 67.

— des Zuckers nach Meißl 189

— des Zuckers nach Meißl-Allihn 161

— des Zuckers nach Reischauer 109.

— des Zuckers nach Soxhlet 84. 86. 87. 186. 188 169.

— gasometrische, des Wasserstoffper-oxys mittels Silberoxyd 896

— gasvolumetrische, des Wasserstoffper-oxys 349 350. 396.

— gasvolumetrische, des Wasserstoffper-oxys neben organischen Substanzen 349.

— geringer Ozonmengen 333

— gleichzeitige, von Kohlenstoff, Wasser-stoff, Stickstoff, Schwefel, Halogen und Asche siehe Dennstedtverfahren, Ver-fahren von Dennstedt

— gleichzeitige, von Rohrzucker, Invert-zucker und Raffinose 85. 149. 150

— indirekte, der Sauerstoffzahl aus der Jodzahl 485

— jodometrische, der Borsäure 585

— jodometrische, des Nitrats 486.

— jodometrische, der Wasserstoffionen-konzentration 586.

— jodometrische, des Eisens 588.

— jodometrische, des Glyzeins 590.

— kolorimetrische, der Milchsäure 565.

— kolorimetrische, des Acetaldehyds 565.

— kolorimetrische, des Mangans 392.

— kolorimetrische, kleiner Eisenmengen in Kupferlegierungen 297.

— kolorimetrische, mittels atherischer Phlorogluzinlösung siehe Belliersche Reaktion.

— kolorimetrische, von Quecksilber-spuren 598

— manometrische, der Sauerstoffabsorp-tion des Leinöls als Maß seiner Trockenkraft 434.

Bestimmung, maßanalytische, des Chlo-rsilbers 300

— maßanalytische, von Antimon 277.

— maßanalytische, von Arsen 277.

— maßanalytische, von Nickel 301.

— organischer Substanz in Wassern 466.

— quantitative, des Sauerstoffs in Per-sulfaten durch die Oxaläureoxydation mittels des Persulfat-Silbersalzgemis-ches 393 394.

— von Äpfelsäure im Most 580.

— von Äthan neben Methan und Wasser-stoff 518.

— von Äthylen in Benzol und benzol-haltigen Gasgemischen durch katal-ytische Hydrierung 343. 344.

— von Alkohol in Essenzen und medi-zinischen Präparaten 299.

— von Alkohol in Essigäther 210. 211.

— von Ammoniak mit Neßlers Reagens 414.

— von Arsen als Magnesiumammonium-arsenat 592.

— von Aschenbestandteilen beim Denn-stedtverfahren 365. 370

— von Acetylen im Leuchtgas 327.

— von Bleiperoxyd mittels Wasserstoff-peroxyd 436

— von Brom 252 359. 360.

— von Brom in organischen Stoffen durch Verbrennen mittels Platinasbest 359. 360.

— von Brom in organischen Stoffen durch Verbrennen mittels Platinquarz 360

— von Brom in organischen Stoffen nach dem Claessonschen Verfahren durch Oxydation mittels Sauerstoff und nitrosen Dämpfen in Gegenwart von glühendem Platin 359.

— von Chlor 252. 359 360

— von Chlor in organischen Stoffen durch Verbrennen mittels Platinquarz 360.

— von Chlor in organischen Stoffen nach dem Claessonschen Verfahren durch Oxydation mittels Sauerstoff und nitrosen Dämpfen in Gegenwart von glühendem Platin 359.

— von Chlorat 252.

— von Chrom in Stahl 392 393.

— von Dextrose neben Dextrin 80 151 bis 158. 168. 169

— von Dextrose neben Dextrin und Maltose in Starkezucker 151.

— von Dextrose neben Dextrin und Rohrzucker 151—158.

— von Dextrose neben Rohrzucker 79 80. 151. 152. 168. 169

— von Dextrose neben Rohrzucker, Lak-

- tose, Maltose, Fruktose, Dextrin und Stärke 168. 169.
- Bestimmung von Eiweiß nach Roberts-Stolnikow 251. 252.
- von Formaldehyd durch Reduktion einer ammoniakalischen Silberlösung 307.
- von Fruchtzucker in Invertzucker 237. 238.
- von Fruchtzucker neben Traubenzucker 237.
- von Furfurol durch Fällung mit Barbitursäure 215.
- von Furfurol durch Fällung mit p-Bromphenylhydrazin 223.
- von Furfurol durch Fällung mit Phenylhydrazin 212.
- von Furfurol durch Fällung mit Phloroglucin 213—215. 223.
- von Furfurol durch Fällung mit Pyrogallol 215.
- von Furfurol durch Hydrazin und gasvolumetrische Bestimmung des Hydrazinüberschusses 213.
- von Furfurol durch Titration mit Phenylhydrazin 213.
- von Glukuronsäure 222—224.
- von Glukuronsäure nach Neuberg 223.
- von Glukuronsäure nach Tollens und Mitarbeitern 223.
- von Glukuronsäure neben Pentose 223.
- von Halogen als Halogensilber 360.
- von Halogen in organischen Körpern 358—360. 370. 377. 380.
- von Halogen in organischen Substanzen mittels Platin 358—360. 370. 377.
- von Halogen mittels der kalorimetrischen Bombe 364. 365.
- von Harnstoff mittels Natriumhypobromit 589. 590.
- von Harz in Seifen 200. 201.
- von Histidin, Lyxin und Arginin 184.
- von Hypobromit mit Arsenigsäure-Natriumbikarbonat 274.
- von Invertase zur Beurteilung galliarter Weine 137.
- von Invertzucker neben Rohrzucker 84. 186. 187. 151. 155. 168. 169.
- von Jod 252. 266. 359—361.
- von Jod durch die Wasserstoffperoxydzersehung in alkalischer Lösung 266.
- von Jod in organischen Stoffen durch Verbrennen mittels Platinquarz 360.
- von Jod in organischen Stoffen nach dem Classensonschen Verfahren durch Oxydation mittels Sauerstoff und nitrosen Dämpfen in Gegenwart von glühendem Platin 359.
- Bestimmung von Jod mittels Natriumthiosulfat 361.
- von Jodiden neben Bromiden oder Chloriden 586. 587.
- von Kohlenoxyd 317. 318.
- von Kohlensäure, titrimetrische 400. 401.
- von Kohlensäure und Chlor 500.
- von Kohlenstoff in Eisen und Eisenlegierungen 484. 485. 498. 499.
- von Kohlenstoff in Ferrochrom und Mangan 485.
- von Kohlenstoff in hochhaltigen Eisenlegierungen 484.
- von Kohlenstoff in Stahl 484. 485.
- von Kohlenwasserstoffen 815—823.
- von Kohlenwasserstoff in der Grubengluft 315.
- von Maltose siehe Maltosebestimmung.
- von Mangan in einem Mangansalz 470. 471.
- von Mangan in Eisen und Stahl 869 bis 893.
- von Mangan mittels Alkaliphosphaten 471.
- von Mangan mittels Ammoniak und Brom 472.
- von Mangan mittels Chlor und Brom in essigsaurer Lösung 471.
- von Mangan mittels Quecksilberoxyd und Brom 471.
- von Mangandioxyd in Braunstein 467—470.
- von Methan 318—323.
- von Methan in Erdgas, Sumpfgas, Bläsgas, Leuchtgas, Generatorgas usw. 322.
- von Methylpentosen nach Jolles 217.
- von Methylpentosen nach Tollens und Mitarbeitern 217.
- von Milchsucker mittels Alkalien 58 bis 60.
- von Molybdänsäure 350. 351.
- von Molybdänverbindungen in salzsaurer Lösung mittels Permanganat 455.
- von Monoaminosäuren 184. 201. 202.
- von Monoaminosäuren aus Eiweiß 201. 202.
- von Nitraten durch Zink-Eisenreduktion in alkalischer Lösung nach Beckurts 490.
- von Nitraten durch Zink-Eisenreduktion in alkalischer Lösung nach de Koninck 490. 491.
- von Nitraten durch Zink-Eisenreduktion in alkalischer Lösung nach Vernon Harcourt 489. 490.
- von Nitraten und Nitriten 382.
- von organischen Stoffen in Wasser 307.

- Bestimmung von Ozon durch die Reaktion mittels salpetriger Säure 848.
- von Ozon in Gegenwart anderer oxydierender Substanzen 847—849.
 - von Ozon neben Chlor und Untersalpetersäure 847. 848.
 - von Pentosanen und Methypentosen nach Tollens und Mitarbeitern 222
 - von Pentose nach Fromherz, Jäger und Unger 215.
 - von Pentose nach Giégoire und Carpiat 218.
 - von Pentose nach Hotter 215.
 - von Pentose nach Jolles 215. 216.
 - von Pentose nach Tollens und Mitarbeitern 218. 214 222 228 (siehe auch Pentosebestimmung).
 - von Pentose neben Glukuronsäure 228.
 - von Phosphor in Phosphorölen 409. 410.
 - von Phosphorsäure 584. 592 593. 594.
 - von Platin in Legierungen und Platineisen 388. 389.
 - von Polysacchariden 104. 105. 118. 192—177. 222.
 - von Quecksilber durch die Quecksilberazetatreduktion des Traubenzuckers 69.
 - von Quecksilber im Harn 253.
 - von Quecksilberdampf durch die Reduktion von ammoniakalischer Silbernitratlösung 70.
 - von Rohrzucker aus dem nach der Inversion erhaltenen Kalomelgewicht bei der Einwirkung auf Quecksilberazetat 69.
 - von Rohrzucker in Fruchtsäften 186
 - von Rohrzucker in Futtermitteln 168. 169
 - von Rohrzucker in gezuckerten Früchten 186.
 - von Rohrzuckerinkondensierter Milch 189—142.
 - von Rohrzucker in Konditoreiwaren 186.
 - von Rohrzucker in Likören 186.
 - von Rohrzucker in Melasseprodukten 186.
 - von Rohrzucker in Obstkonserven 186.
 - von Rohrzucker in Pflanzen 187.
 - von Rohrzucker in Raffinose 147—150.
 - von Rohrzucker in Rübensaft 186.
 - von Rohrzucker in Schokolade 186.
 - von Rohrzucker in Syrupen 186
 - von Rohrzucker in Transparentenseifen 186.
 - von Rohrzucker in Trocken- und Zuckerschneitzeln 186.
 - von Rohrzucker in Wein 187—189.
 - von Rohrzucker neben anderen
- Zuckern 184 186 189—142. 145 147 bis 158. 168—171.
- Bestimmung von Rohrzucker neben Dextrin 151—158. 168—171
- von Rohrzucker neben Dextrin, Stärke, Monosen und Bienen 168—171.
 - von Rohrzucker neben Invertzucker 187. 188. 168
 - von Rohrzucker neben Maltose, Isomaltose und Dextrin 151. 168.
 - von Rohrzucker neben Milchsucker 189—142 145. 168.
 - von Rohrzucker neben Raffinose 147 bis 150.
 - von Rohrzucker neben Traubenzucker 152. 168.
 - von Rohrzucker neben Traubenzucker und Dextrin 151. 152. 168
 - von Rohrzucker neben Traubenzucker, Fruchtzucker und Invertzucker 151. 153—158 168.
 - von Rohrzucker und anderen Kohlenhydraten durch Polarisation 68. 81. 132—135. 188. 142. 147—150. 153. 154. 157. 158. 165. 168. 176.
 - von Salpetersäure in Beizen 91.
 - von Sauerstoff 98. 578.
 - von Sauerstoff in Gasgemischen durch mit Ammoniak benetztes Kupfer 98
 - von schlagenden Werten 819—828.
 - von Schwefel durch die Verwendung von Bleisuperoxyd als Absorptionsmittel 866 870. 878. 877.
 - von Schwefel in Leuchtgas mit Hilfe von Platin 824—828.
 - von Schwefel in organischen Körpern 858—860. 870 877. 880.
 - von Schwefel in organischen Substanzen mittels Platin 858—860. 870. 877.
 - von Schwefel in Pyriten nach dem Dennstedtverfahren 871.
 - von Schwefelkohlenstoff im Leuchtgas 827
 - von Schwefelsäure in Gegenwart von Eisen 526 527
 - von schwefeliger Säure in bikarbonathaltiger Lösung 276.
 - von Selen mittels der kalorimetrischen Bombe 864.
 - von Stickstoff beim Dennstedtverfahren 869. 870. 871.
 - von Stickstoff in organischen Körpern 818. 869—871. 880. 485. 486
 - von Stickstoff in organischen Körpern nach Grouven 485 486.
 - von Stickstoff in organischen Substanzen mittels Platin 869 870.
 - von Stickstoff nach Kjeldahl 813.
 - von Sulfaten 526.

- Bestimmung von Tonerde mittels Ammoniumsalsen 301.
 — von Tyrosin 184.
 — von Uranoxydsalsen in salzsaurer Lösung mittels Permanganat 455. 456.
 — von Wasser in Äthylalkohol 18—25. 202
 — von Wasser in Äthylalkohol durch Verlangsamung der Diazoessigsäurezersehung 18—23
 — von Wasser in Äthylalkohol durch Verlangsamung der Esterbildung 23 bis 25. 202.
 — von Wasser in Alkohol durch Ermittlung des spezifischen Gewichts 25. 202
 — von Wasser in konzentrierter Schwefelsäure 14—18.
 — von Wasser in Methylalkohol durch Verlangsamung der Diazoessigsäurezersehung 20. 21
 — von Wasser in Methylalkohol durch Verlangsamung der Esterbildung 25 bis 27. 202.
 — von Wasserstoff 816. 830. 831. 834. 885. 841—843
 — von Wasserstoff bei der fraktionierten Verbrennung 830. 831.
 — von Wasserstoff bei wasserstoffentwickelnden Reaktionen 843
 — von Wasserstoff im Leuchtgas 842.
 — von Wasserstoff in einem Wasserstoff-Sauerstoffgemisch oder Wasserstoff-Luftgemisch 841
 — von Wasserstoff neben Methan bei der fraktionierten Verbrennung 830. 831.
 — von Wasserstoff neben Methan bei der Trennung mittels Absorption durch kolloidales Palladium 834. 835.
 — von Wasserstoff neben Sauerstoff, Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoffen 842.
 — von Wasserstoff neben Sauerstoff, Kohlenoxyd und Stickstoff 841. 842.
 — von Weinsäure im Most 590
 — von Weinstein im Most 590.
 — von Zinn in salzsaurer Lösung mittels Permanganat 456.
 — von Zucker durch Oxydation mittels eines Brucinmoleküls 61.
 — von Zucker durch Oxydation mittels Methylanilin 61.
 — von Zucker durch Oxydation mittels Nitrobenzol und Ammoniummolybdat 62. 63.
 — von Zucker durch Oxydation mittels Pikrinsäure 60. 61.
 — von Zucker mit Fehlingscher Lösung 58. 59. 65. 66. 68. 74—89. 197. 222.
 Bestimmung von Zucker mittels Kupferlösungen 43. 56. 58. 59. 65. 66. 68. 74—90. 151. 158—158. 168. 169. 170. 174. 175. 176. 197. 222.
 — von Zucker nach Bung 76. 77
 Betendorffsche Reaktion 29. 228.
 Betendorffsches Reagens 29. 228.
 Bewertung von Speisefetten und Ölen nach Serger 517. 518.
 Beziehung mangan- und eisenhaltiger Oxydase zum magnesiunhaltigen Chlorophyll 528.
 — von Oxydase und Reduktase 580.
 — zwischen den Reaktionen von Baudouin, Bishop und Kieis 565. 566.
 Bialsche Reaktion siehe Orzin Furfurolreaktion und Nachweis von Pentose nach Bial.
 Bialsches Reagens 215. 216. 220.
 Bildung des Manganisalzsaurekomplexes 454
 Bildungsgeschwindigkeit des Halogenkations. Abhängigkeit derselben von der Elektroaffinität des Halogens 272.
 — des Halogenkations, Einfluß derselben auf die Beständigkeit der weiteren Reaktionsstufen 271. 272
 — von Sauerstoff 262
 Bildungsschema des Manganisalzsaurekomplexes 447.
 Bilirubin nachweis von Ehrlich 249.
 Bimolekulare Reaktionsgleichung 209. 273
 Bismut einwirkung auf die pyrogenen Umsetzungen in der Verbrennungsröhre 281.
 — auf die Vernachlässigung organischer Substanzen 857.
 Bindemittelleinfluß auf die Veränderlichkeit der Malerfarben im Licht 548
 Bindung, mehrfache und Hemmung der Phosphoroxydation 589
 — von Halogenwasserstoffsaure durch Ammoniak 360.
 — von positiven Katalysatoren an negative 591.
 — von Reaktionsvermögen an eine der reagierenden Substanzen 591.
 — von Reaktionsvermögen an Reaktionsbeschleuniger 591.
 — von Wasserstoffionen durch Zinkoxyd 457.
 Bindungen, mehrfache und Wasserstoffzahl 501
 Binnendruck 6. 7. 277. 288.
 Biotation siehe Multirotation
 Bishop-Kreissche Reaktion 247. 565. 566.
 Bishopische Reaktion 227—229. 565. 566. 571. 579.

Bishops Vorschrift für die Prüfung der Oele 488. 489.
 Biskuitporzellan als Träger von Platin bei der Elementaranalyse 361
 Bismutum subnitricum als Reagens auf Harnzucker 71 72.
 Bisulfit-Furfuroleaktion 216.
 Bisulfitfärbung 216
 Bisulfitfärbung mit Jodlösung 216
 Bituminierung von Fettstoffen 502
 Buretakupferoxydkalium 91.
 Buretreaktion 91. 92 98. 184
 — Abhängigkeit des zeitlichen Eintritts, der Farbenintensität usw. von der Konzentration des Hydroxylions 98
 — Ausfall bei Albumosen 92 98
 — Ausfall bei Histonen 92 98.
 — Ausfall bei nativen Eiweißkörpern 92. 98.
 — Ausfall bei Peptonen 92 98.
 — Ausfall bei Vitellinen 92 98.
 — Empfindlichkeitsgrenze für Albumosen 92.
 — Empfindlichkeitsgrenze für natives Eiweiß 92.
 — Empfindlichkeitsgrenze für Pepton 92.
 — hefernde Gruppen 92.
 Bizyklorktan 508
 Bizyklorktanreduktion, katalytische 508.
 Blasenzähler, Anwendung bei der Schnellmethode von Dennstedt 368.
 Blausäurekomplexe mit Blutbestandteilen 546
 Blausäurenachweis 402—409 545. 548
 — mittels Kuprisalz und Guajakol 408
 — mittels Kuprisalz und Guajakaktinktur 402—408.
 — mittels Kuprisalz und Kresol 408.
 — mittels Kuprisalz und α -Naphthol 408.
 — mittels Kuprisalz und Phenolphthalein 408.
 — mittels Kuprisalz und Phthalophenon 408.
 — mittels Kuprisalz und Veatrylammin 408.
 Blausäurereduktion mittels Platin 386
 Blausäurevergiftung des Blutes 546
 — Einfluß der Reihenfolge des Wasserstoffperoxyd- und Blausäurezusatzes auf dieselbe 546.
 Blausäurewirkung auf Katalase siehe Zyanwasserstoffwirkung.
 — auf Platin 587. 588
 Blei als Indikator 486.
 — als Palladiumträger 533.
 — als Sikkativ 428—437
 — und Bleiverbindungen als Sauerstoffüberträger 428—435.
 Bleiabscheidung als Sulfat 297.
 Bleiazetat zur Harnfällung bei der Be-

stimmung von Indikan mit Obermayers Reagens 194.
 Bleiazetatfällung des Eiweiß vor Ausführung der Reduktionsproben auf Zucker 72
 — des Harns 66 72. 194.
 Bleiazetatwirkung auf die Trommerprobe 90.
 Bleibraun 548.
 Bleichaugenprozesse 269. 270. 296.
 — Beeinflussung durch Elektrolyte 296.
 Bleichromat und Bleichromat-Kaliumchloratgemisch, Anwendung bei der Verbrennung des Eisens im Sauerstoffstrom 434 435.
 Bleichromatwirkung auf die Eisenverbrennung 498.
 Bleichstunden 548.
 Bleiensig, Angabe über Nichtanwendbarkeit desselben zur Klärung wegen der Invertanckerzerstörung im alkalischen Medium 138.
 — Angaben über Anwendbarkeit desselben zur Klärung 140—142. 157.
 — Anwendung zum Wasserstoffperoxydnachweis 250.
 Bleifällung durch Schwefelsäure 587. 594.
 — durch Zink 430.
 Bleikammerprozeß 1. 8.
 Bleikatalysator des Wasserstoffperoxyds 435. 436
 Bleioxyd, Anwendung bei der kolorimetrischen Manganbestimmung im Eisen 392
 Bleioxydulwirkung auf Guajakaktinktur 474.
 Bleioxydwirkung auf die Eisenverbrennung 498
 Bleiperoxyd, Anwendung zur Absorption von Schwefel, Stickstoff, Chlor und Brom 362 363. 366. 367. 370. 373. 377.
 Bleiperoxydasbest, Anwendung bei der Verbrennung nach Dennstedt 378
 Bleiperoxydbestimmung mittels Wasserstoffperoxyd 436.
 Bleiperoxydwirkung auf Benzidin und Tohdin 260
 Bleireduktion durch Zink oder Kadmium 253. 254.
 Bleisalz Wirkung auf das Phosphorleuchten 542
 Bleititration nach Domonte 436
 Bleiwirkung, aktivierende, auf die Kohlenwasserstoffzersetzung mittels Eisen 412
 — auf das Altern von Oelgemälden 548.
 — auf die Guajakaktinktur 529. 530
 — auf die Trocknung des Leinöls siehe Bleiwirkung, sikkative.

- Bleiwirkung, sikkative 428. 549.
 Blondlot-Dussardache Methode des Phosphornachweises 542. 543.
 Blutaschenwirkung auf die Brennbarkeit von Zucker 478.
 Blutfarbstoffwirkung auf Wasserstoffperoxyd 545.
 Blutkohle, Anwendung beim spektroskopischen Galaktosenachweis 335.
 Blutkörperchen-Wasserstoffperoxydgemisch als Reagens auf Zyanwasserstoff 545. 546.
 Blutkörperchenwirkung auf die Wasserstoffperoxydoxydation des Indigos 581
 — auf Wasserstoffperoxyd 545. 546.
 Blutlaugensalz, rotes, Anwendung zur Prüfung auf vorhandenes Ferroisen bei der Manganbestimmung nach Ledebur 458.
 Blutsachweis auf Eisen und Rost 477.
 — durch die Benzidin-Wasserstoffperoxydreaktion 250. 478
 — durch die Zuckerverbrennungsprobe 478.
 — im Harn 250.
 — mittels des Guajak-Wasserstoffperoxydgemisches 478.
 — mittels entfärbten Phenolphthaleinlösung 550
 — mittels Guajaktinktur 478—478.
 Blutwirkung auf die Brennbarkeit von Zucker 473.
 Blutzuckerbestimmung nach Bang 76.
 — nach Claude-Bernard 80 81.
 — nach Forschebach und Sevanin 77
 — nach Offler 77.
 — nach Reicher und Stein 77.
 — nach Waterman 283.
 Blutzuckerwert, diagnostische und prognostische Bedeutung desselben 77.
 Blutzuckerzehrung durch Muskelarbeit 173.
 Bomben, kalorimetrische 358 363—365.
 Borax, kupferoxydhaltiger, Anwendung als Zuschlag bei der Eisenverbrennung 485.
 Bornolumwandlung in Kampfer 382.
 — in Terpene 382.
 Bornol-Vanillin säurereaktion 562.
 Borsäureätherbildung mit Äthyl- oder Methylalkohol 596.
 Borsäurebestimmung 585.
 Borsäurenachweis 308. 309 596.
 — mittels der Kurkumapapierprobe 308. 309
 Borsäureveresterung 596.
 Borsäurewirkung auf das Gemisch von Jodkalium und jodsaurem Kalium 585.
 — auf Phenolphthalein 585.
 Böttgersche Probe siehe Nylanderische Reaktion.
 Bradyatoren 6 7.
 Brandwetter 318.
 Brasanverbrennung 377.
 Brauneisenteile 458.
 Braunsteinbildung aus Manganosulfat durch Ammoniak 96.
 Bräunung des blausäurehaltigen Blutes durch Wasserstoffperoxyd 545. 546.
 — des in freiwilliger Zersetzung befindlichen Blutes 546.
 — des saurehaltigen Blutes durch Wasserstoffperoxyd 545. 546.
 — des schwefelammoniumhaltigen Blutes durch Wasserstoffperoxyd 546.
 Bredig-Fränkelsche Wasserstoffionenbestimmungsmethode 120—182.
 Bredig-Waltonsche Jodionenbestimmung 262—265.
 Brenzkatechinbildung aus Zucker 56.
 Brenstraubensäurehydratanzbildung bei der Spaltung des dissoziierten Oxalacetatphenylhydrazons 255.
 Bringasanalyse, Ungenauigkeit der Sauerstoffbestimmung mittels Pyrogallol 50.
 Brom, Anwendung bei der Alkoholdifferenzierung 412.
 — Anwendung bei der Schwefelbestimmung in Kohle 353. 496.
 Bromabscheidung bei der Verbrennung bromhaltiger organischer Stoffe mittels Platinaabest 360.
 Bromaddition an Doppelbindungen 425.
 Brom-Ameisensäurereaktion 279. 280.
 Bromat-Jodidreaktion 587.
 Brombestimmung 252. 359—361.
 — in organischen Stoffen durch Verbrennen mittels Platinaabest oder Platinquarz 359 360. 361.
 α-Brombuttersäurereaktion mit Basen 284
 Bromid-Hypochloritreaktion 306.
 Bromidnachweis 306.
 Bromidwirkung auf die Brom-Ameisensäurereaktion 279.
 — auf die Esterspaltung 288.
 — auf die Esterverseifung durch Laugen 279.
 — auf die Halogenatbildung 281. 282.
 Bromierung von Azeton 43 44.
 Br⁻-Ionenbildung bei der Brom-Ameisensäurereaktion 280.
 Bromionenwirkung auf die Autorazemisation von optisch aktiven Ammoniumsalzen 266. 267.
 — auf die Bildung von unteerbromiger Säure 278.
 — auf die direkte Bromatbildung 278.

- Bromkalium, Verwendung bei der Fehlingschen Zuckerbestimmung 85
 Bromkaliumwirkung auf die Hemmung der Arsenoxydation 588.
 Bromkationsreaktionsfähigkeit 272.
 Bromnitrobenzol 511.
 Bromsäure-Jodkaliumreaktion 590.
 Bromsäure-Jodwasserstoffreaktion 558.
 Bromsilberpapier schwärzung als Maß der Lichtintensität 551.
 Bromsilberplatte, Anwendung zum Quecksilberchloridnachweis 532.
 Bromsubstitutionsprodukte 44.
 Bromwasser, Anwendung zur Absorption ungesättigter Kohlenwasserstoffe 342.
 — Anwendung zur Zersetzung von arsen-, phosphor- und schwefelhaltigen Palladiumgiften 342.
 Bromwasserstoff-Bromnatriumkomplex 288.
 Bromwasserstoffsäure als Katalysator 286
 — Anteil des undissoziierten Moleküls an der Katalysatorwirkung 286.
 — Anteil des Wasserstoffions an der Katalysatorwirkung 286.
 Bromwasserwirkung auf Benzidin und Tolidin 280.
 — auf die Morphin-Furfurolreaktion 280.
 Bromwirkung auf die Arsenigsäureoxydation durch Permanganat 464. 465.
 — auf die Jodwasserstoffoxydation durch Wasserstoffperoxyd 270
 — auf die Schwefelbestimmung nach Carius 585
 — auf die Sulfidoxydation durch Permanganat 464. 465.
 Bromzahlbestimmung 425.
 Bromzinkkondensationen 525.
 Brownsche Reaktion zur Unterscheidung von Natur- und Kunsthonig 241.
 Bruckescher Harnstoffnachweis 589
 Bruckesches Verfahren für die Schwefelbestimmung siehe Verfahren von Bruck
 Brunner-Messingersches Verfahren 422
 Buzinnachweis 466. 467 520.
 Buzinnitrokörperreduktion 61
 Buzin-Salpetrigsäurereaktion 261.
 Buchenholzgummispaltung 180.
 Bunteche Gasbürette 316. 317.
 Butterprüfung auf Stärkemehl 589.
 Butterreduktion, katalytische 501.
 Buttersäurenachweis in Glycerin 207.
 Buttersäurewirkung auf die Rohrzuckerinversion durch Salzsäure 261
 Butylalkoholesterifikation 210
 Butyraldehydkondensation durch Basen mit Phloroglucin 41.
 Campanische Zuckerprobe 66 78. 79. 288. 289.
 — Zuckerprobe, Verschärfung durch Kochsalz 288. 289
 Canizzarroche Reaktion 43.
 Carburometer 819
 Carvacrolbildung, katalytische, aus den hydrierten Produkten 518.
 Caulophyllinnachweis 576.
 Cazeneuve-Moulinische Reaktion 100.
 Cedfordgasprozeß 500. 501.
 Cer als Sikkativ 429.
 Cerdioxydherstellung 519
 Cerdioxyd-Schwefelsäure als Alkaloidreagens 519. 520.
 Cerebrinsäure 197.
 Cerebronsäure 197.
 Cerebrosidbestimmung 196 197
 Cerebrosidspaltung 196. 197.
 Ceroyduloxyd 520.
 Cetylalkoholesterifikation 210
 Chalkon 88.
 Chamäleonlösung zur Oxydation von schwefeliger Säure zu Schwefelsäure bei der Knublauchschen Schwefelbestimmung im Leuchtgas 326.
 Chamäleontiter, empirischer 461.
 — theoretischer 461.
 Charakterisierung der Rohnaphta siehe Rohnaphta charakterisierung
 Chemische Anomalie 875.
 — Ansteckung 450.
 Chemischer Widerstand 4. 5
 Chemismus der Ammoniumpersulfat-Zellulosereaktion 579. 580.
 Chininnachweis 101.
 Chinole Struktur 49.
 Chinolinformel 506 507.
 Chinolinreduktion, katalytische, mittels Nickel 506.
 Chinolinumwandlung in Methylketol 506. 507.
 Chinolinwirkung auf die Veränderlichkeit von Stoffen 588
 Chlor als negativer Katalysator 547.
 — als Zwischenprodukt bei der Chloratbildung in Bleichlaugen 273.
 — als Zwischenprodukt bei der Perchloratbildung 273.
 — als Zwischenprodukt bei der Sauerstoffbildung 273.
 Chloralpolymerisation 101
 Chlorammoniumwirkung auf die Empfindlichkeit des mikrochemischen Arsennachweises 589
 — auf die Kalziumsalz-Kaliumferrozyanidfällung 301.
 — auf die Quantität des mitgefällten Magnesiumhydroxyds bei der Phos-

- phosphorsäurefällung mittels Magnesia-
mixture 527. 528
- Chlorammoniumwirkung auf die Sn_2Cl_4 -
Zersetzung 811.
- Chloratbestimmung durch Reduktion 252,
417 418 522. 523
- mit Hilfe des Devardaschen Legie-
rung 418.
- mit Hilfe des Kupferzinkpaares 417,
418. 522. 523.
- Chlorat-Jodidreaktion 587.
- Chloratmitfällung als Fehlerquelle bei
der Sulfatbestimmung 526.
- Chloratnachweis 418. 572. 573
- neben Nitrat 418
- Chloratreduktion siehe Chloratbestim-
mung durch Reduktion.
- Chloratwirkung auf die Chlorsäure-
Ferrosulfatreaktion 281.
- auf die Nitratreaktion von Deniges
807.
- auf die Reduktion von ammoniakali-
scher Silberlösung durch Formaldehyd
807.
- Chlorbariumwirkung auf die Azetchlor-
anilidumlagerung 288
- auf die Gefrierpunkterniedrigung 288.
- auf die Löslichkeit der o-Phthalsäure
288
- auf die Rhodaneseisenreaktion 309.
- Chlorbestimmung 253. 259 360.
- in organischen Stoffen durch Ver-
brennen mittels Platinasbest oder
Platinquarz 359. 360
- Chlorbildung durch die Hypochlorit-
Chloranionreaktion 273.
- Chlorentwicklung, Hemmung derselben
bei der induzierten Salzsäureoxydation
durch Mangansulfat 450. 451
- Chlor-Ferrosulfatreaktion 848.
- Chlorhydrat als Zwischenprodukt der
Azetchloranilidumlagerung 288.
- Chloride des Eisens, Wirkung auf die
Sulfoxidation 464
- des Mangans, Wirkung auf die Sulfit-
oxydation 464.
- Chlordeinfluß auf den Rotationsrück-
gang des Glukoseanhydride 280.
- auf den Rotationsrückgang der Raf-
finose 281.
- auf die Brom-Ameisensäurereaktion
279.
- auf die Diazetonalkoholspaltung 280.
- auf die Esterspaltung 279
- auf die Halogenatbildung 281. 282
- auf die Rohrzuckerinversion 279.
- auf die Verseifung durch Basen 279.
- Chlordeoxydation durch Permanganat
528.
- Chloridwirkung auf die Bestimmung
Woker, Die Katalyse. Anorganische Katalysatoren.
- organischer Stoffe im Wasser mittels
Permanganat 307.
- Chloridwirkung auf die durch Rohr-
zucker usw. bedingten Verluste bei der
Salpetersäurebestimmung von Frank-
land und Armstrong 307.
- auf die Esterkatalyse mittels Salpeter-
säure 287.
- auf die Esterspaltung 287. 288.
- auf die Ferrosalzoxydation 313.
- auf die Mangansalzsäure-Wasserstoffper-
oxydreaktion 471
- auf die Nitratreduktion nach Ulsch
416. 417.
- auf die Oxydationsfähigkeit von Sal-
petersäure (Königswasser) 312.
- auf die Salpetersäurebestimmung 307.
- Chlorionenwirkung auf die Autorezen-
sation von optisch aktiven Ammonium-
salzen 266. 267.
- auf die Bildung von untertrichloriger
Säure 273
- auf die direkte Chloratbildung 273.
- auf nichtbiologische Objekte 312.
- Chlorjodbildung als Ursache der Begünsti-
gung der Jodaddition 424
- aus Jod und Jodtrichlorid 424. 425.
- Anwendung für die Bestimmung der
Jodzahl 424. 425
- Chlorkaliumwirkung auf die Azetchlor-
anilidumlagerung 287 288.
- auf die Gefrierpunkterniedrigung 287
288.
- auf die Löslichkeit der o-Phthalsäure
287 288
- auf Muskeln 295. 296
- Chlorkalk, Anwendung für den p-Amido-
phenolnachweis 190—192.
- Anwendung zur Indoxyl oxydation bei
der Indikanprobe nach Jaffé 193.
- Anwendung zur Uroseindarstellung
aus Harn 195.
- Chlorkalkanalyse, gasvolumetrische 286.
- Chlorkalk-Wasserstoffperoxydreaktion
286.
- Chlorkalkzersetzung mittels Kobaltnitrat
499.
- Chlorkaliumfällung der Äpfelsäure 587
- Chlorkaliumwirkung, antagonistische,
auf die Wirkung mehrwertiger Anionen
gegenüber dem Frostmuskel 291.
- auf die Azetchloranilidumlagerung
288.
- auf die Gefrierpunkterniedrigung
288.
- auf die Löslichkeit der o-Phthalsäure
288.
- auf die Rhodaneseisenreaktion 309
- auf die Strontiumsulfatausfällung 292,
- auf Schwefelblei 305. 306.

Chlorkationreaktionsfähigkeit 272.
 Chlor- und Kohlensäurebestimmung 500.
 Chlorlithiumwirkung auf die Azetchloranilumlagerung 287. 288.
 — auf die Gefrierpunkterniedrigung 287. 288.
 — auf die Löslichkeit der o-Phtalsäure 287. 288.
 Chlormagnesiumwirkung auf die Azetchloranilumlagerung 288.
 — auf die Gefrierpunkterniedrigung 288.
 — auf die Löslichkeit der o-Phtalsäure 288.
 — auf die Quantität des mitgefällten Magnesiumhydroxyds bei der Phosphorsäurefällung mittels Magnemamixtur 527. 528.
 — auf die Rhodaneisenreaktion 309.
 Chlornatrium, Verwendung bei der Campanischen Zuckerprobe 66.
 Chlornatriumwirkung auf Chloralkalium 294.
 — auf die Azetchloranilumlagerung 287. 288.
 — auf die Gefrierpunkterniedrigung 287. 288.
 — auf die Löslichkeit der o-Phtalsäure 287. 288.
 Chloroform, Anwendung als Zusatz zur Begünstigung der Azetonreduktion mittels amalgamiertem Aluminium 427.
 — Anwendung bei der Ausführung der Bandowschen Reaktion mit freiem Furfurol 246.
 — Anwendung bei der Bestimmung der Jodzahl 425. 427.
 — Anwendung beim Ehrlichschen Bilirubinnachweis 249.
 — Bedeutung für die Autorazemisation von optisch aktiven Ammoniumsalzen 267.
 Chloroformextraktion 193—195. 197. 297. 558 574.
 — bei der Lipoidbestimmung 197.
 — der Salzsäure zur Vermeidung der Verwechslung mit Azetessigsäure 297.
 — des Indigiblaus bei der Amannschen Indikanprobe 198.
 — des Indigiblaus bei der Obermayer'schen Indikanprobe 198. 194.
 — des Indigos 198—195. 558.
 — des Indigotes bei der Boumasschen Indikanbestimmung 195.
 — des Reaktionsproduktes von Morphin und Dehydromorphin mit arsensäurehaltiger Schwefelsäure 574.
 Chloroformwirkung auf geformte und ungeformte Fermente 172.
 Chlorophyll 180. 528.
 Chlorsäure-Indigoreaktion 481. 581.

Chlorsaures Kali, Anwendung in der organischen Elementaranalyse 398.
 Chlorsilberbestimmung, maßanalytische 800.
 Chlorsilberfällung, Beschleunigung durch Aluminiumnitrat 300.
 Chlorsilberreduktion durch Kadmium 254.
 — zur Herstellung von Silberpulver 352.
 Chlorstrontiumwirkung auf die Rhodaneisenreaktion 309.
 Chlorwasser, Anwendung zur Uroseindarstellung aus Harn 195.
 Chlorwasserstoff als Katalysator der Esterbildung 24—26 199—206.
 Chlorwasserstoffbildung aus den Elementen mittels Platin 314.
 Chlorwasserstofflösung, alkoholische, als Katalysator der Esterifizierung der Phenylacetate 24. 25. 26.
 Chlorwasserstoffnachweis 570.
 Chlorwasserstoffoxydation siehe Oxydation von Chlorwasserstoff.
 Chlorwasserstoffwirkung auf die Jodoxydation durch Wasserstoffperoxyd 270.
 Chlorwirkung auf die Chlorwasserstoffbildung 547.
 — auf die Jodoxydation durch Wasserstoffperoxyd 270.
 — auf die Ozonbildung durch elektrische Entladung 547.
 — auf Ferrosalze 547.
 — auf Königswasser 547.
 Chlorzink als Aminüberträger 524.
 Chlorzinkkondensation, Anwendung zum Nachweis von Stoffen, die Indolderivate bilden 523.
 Chlorzinkkondensationen 523—525.
 Chlorzinktoluidinwirkung auf die Benzophenon-Anilinkondensation 525.
 Chlorzinkwirkung auf die Additionsphase der Keton-Aminreaktion 523. 524.
 — auf die Ammoniakabsorption 525.
 — auf die Bildung intensiv riechender Stoffe 523.
 — auf die Bildung von Farbstoffen 523.
 Chlorzinkzusatz bei der Traubenzucker- titration mit Fehling'scher Lösung 75.
 Cholesterin-Eisenchloridreaktion 482.
 Cholesterin-Formaldehydreaktion 558.
 Cholesterinidentifizierung 482.
 Cholesterinnachweis 225. 482. 558.
 Cholesterinreduktion mittels Platin und Wasserstoff 345.
 Cholesterin-2-Methylfurfurolreaktion 225.
 Cholesterin-Rhamnosereaktion 225.
 Cholin 196. 568. 569 588.
 Cholin-Alloxanreaktion 568 569.
 Cholinnachweis 568 569. 588.
 — mit Alloxan und Salzsäure 568. 569.
 Cholsäure 244.

- Cholsäure, Empfindlichkeitsgrenze des Nachweises 244
- Chrom als Sikkativ 429.
- als Zersetzungskatalysator 514. 515.
- Chromatfällung des Bariums 292
- des Strontiums, Verhinderung derselben durch Kaliumazetat und Kaliumdichromat 292.
- Chromatreduktion durch Zink 492
- Chrombestimmung, gasometrische, mittels Wasserstoffperoxyd 515.
- im Stahl 392. 398.
- Chromgelb 548
- Chromgrün 548.
- Chromhydroxydfällung 300. 591. 592.
- durch Ammoniumazetat 300.
- Chromionenwirkung auf die Oxalsäure-Permanganatreaktion 444.
- Chromoxydoxydation, katalytische 525. 526.
- Chromisalzreaktion auf die Ausfällung des Aluminiums durch die Alkaliformate, Azetate und Sukzinate 535.
- auf die Eisenausfällung als basisches Salz 535.
- Chrommitfällung durch Eisen 494.
- Chromogen des Urosteins 195
- Chromogenabspaltung in der Milch 557. 558.
- Chromogenoxydation durch Formaldehyd + Wasserstoffperoxyd 580.
- Chromosaccharimeter „Rapid“ 57. 58.
- Chromoxydation durch Ammoniumpersulfat 392. 398
- im Platiniegel 355.
- Chromsäure als Aktor 588.
- Anwendung für den p-Amidophenolnachweis 192.
- Anwendung zur Oxydation der Kohle bei dem Verfahren von Meinelke zur maßanalytischen Manganbestimmung 460
- Chromsäure- und Chromatlösungen, Untersuchung derselben durch den Diazosengestirverfall 180.
- Untersuchung derselben durch die Methylazetatkatalyse 123
- Chromsäure-Indigoreaktion 581 582 583
- Chromsäure-Oxalsäurekomplex 588.
- Chromsäure-Oxalsäurereaktion 588.
- Chromsäure-Schwefelsäuregemisch, Anwendung bei der Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen auf nassem Weg 422
- Chromsaures Kali als Reagens auf Harnzucker 71.
- Chromsäurewirkung auf Wasserstoffperoxyd 514 515.
- Chromwirkung auf die Mitfällung des Zinks 516
- Chromwirkung auf Fällungen 515. 516.
- Chrysophansäurenachweis 49.
- Chymosinaktivierung 558.
- Chymosinwirkung, koagulierende, auf Ziegenmilch nach Einwirkung des Lichts 553
- koagulierende, auf Ziegenmilch vor Einwirkung des Lichts 553
- Glabfarbstoffe 548.
- Cummalverbindungen 547.
- Clerget-Formel 183 184. 148.
- Clerget-Methode 183 184.
- Colchicinbildung aus Colchicin 197. 198. 249.
- Colchicineinspaltung 198.
- Colchicinhydrolyse 197. 198. 249.
- Colchicinnachweis 198. 249
- Conradysche Reaktion 143
- Convolvulinhydrolyse 180.
- Coquilonscher Apparat zur Kohlenwasserstoffbestimmung in der Grubenluft 315.
- Coquilonsche Spirale 315. 819. 321. 322.
- Cottonsche Reaktion 148.
- Coulombs, Bedeutung derselben für die Elektrolytwirkung auf die Bleichlangenprozesse 296.
- Bedeutung derselben für die Elektrolytwirkung auf die Jodstärkereaktion 296.
- Creytische Formel 148.
- Cystindarstellung 184
- Dampfdruckbeeinflussung von Bromlösungen 280.**
- Daryseffekt 68.
- Darstellung der Melanine 196.
- des Anilinasetztreagens 214.
- des Diamidoarsenobenzols 309.
- kolloidaler Metall- und Metallöyllösungen 335.
- von d-Alanin aus Eiweiß durch Esterifizierung 201. 202.
- von Ammoniak und Kohlensäure durch Wiesenerzwirkung auf Stickstoffkohlenstoff- und Stickstoffkohlenwasserstoffverbindungen 486.
- von l-Asparaginsäure aus Eiweiß durch Esterifizierung 201. 202
- von Cystin 184
- von Diaminosäuren 184
- von Estersäuren aus Säureanhydriden und Alkoholen 205.
- von Estersäuren aus sauren Salzen und Alkyljodiden 205.
- von gesättigten Fettsäuren und deren Glyceriden 533.
- von Glutaminsäure 184 201. 202
- von d-Glutaminsäure aus Eiweiß durch Esterifizierung 201. 202.

- Darstellung von Glykokoll 184. 201. 202.
- von Glykokoll aus Eiweiß durch Esterifizierung 201. 202
 - von Indigrot aus Harn 195.
 - von Invertzucker, technische 289.
 - von Iridiummoir 355.
 - von kohlensaurem Ammon nach Grouven 485 486.
 - von l-Leucin aus Eiweiß durch Esterifizierung 201. 202
 - von Monosäuren 184
 - von ω -Oxymethylfurfural 281.
 - von l-Phenylalanin aus Eiweiß durch Esterifizierung 201. 202
 - von Platinmoir 355.
 - von l-Prolin aus Eiweiß durch Esterifizierung 201. 202.
 - von reinem Wasserstoff aus Kohlenwasserstoffen 412
 - von reinem Wasserstoff durch Erhitzen des mit Wasserstoff gesättigten Palladiums 343.
 - von l-Serin aus Eiweiß durch Esterifizierung 201. 202.
 - von Tyrosin 184.
 - von d-Valin aus Eiweiß durch Esterifizierung 201. 202
- Dauerform des Hypojodits 275.
- Dauerpräparat zur Herstellung von amalgamiertem Aluminium 427.
- Davy'sche Sicherheitslampe 320.
- Modifikation derselben von Mallard und Le Chatelier zum Nachweis geringer Grubengasgehalte 320 321
- Defizit an Stickstoff bei der Natriumhypobromit-Harnstoffreaktion 589
- Dehydratation, katalytische, mit nachfolgender Hydrierung mittels Nickel 412.
- katalytische, von hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen 513.
 - von Piperidin, katalytische 513.
- Dehydrierende Wirkung des Platins als Voraussetzung seines oxydativen Einflusses 355.
- Dehydrogenisation durch Katalyse 338. 340. 355. 503
- Dehydrogenisationskatalyse zur Unterscheidung der Hexamethylen- und Pentamethylenkohlenwasserstoffe 503.
- Dehydromorphinumschweis 574.
- Dei'sche Vorschrift für die Permanganatitration des Mangans 462. 463.
- Delphinin-Benzaldehydreaktion 561
- Dennstedt'sches, Oekonomie desselben 372.
- Dennstedtverfahren 361. 362. 363. 365 bis 380. 397.
- Deponierung von Quecksilber in der Leber, Hemmung derselben durch Jodkalium 276
- Desaggregation 299.
- Deshydrirungen, katalytische, mittels Platinmetallen 338. 340.
- Destillation von Furfural 212. 214—216 222 223. 224
- von Phosphor 540 542—544
- Devardasche Legierung 418
- Anwendung derselben zur Reduktion von Nitraten und Halogenaten 418
- Dextran 147.
- Dextrinbestimmung 145. 150—158. 168 bis 171.
- in Bier 151.
 - in der Würze und Maische 151.
 - in Dextrin-Dextrosegemischen 151.
 - in Dextrin-Dextrose-Rohrzuckergermischen 151. 152.
 - in Dextrin-Maltosegemischen 151.
 - in Erzeugnissen der Spiritusfabrikation 151.
 - in Futtermitteln 168—171.
 - in Honig 153—158
- Dextrinbildung aus Glykogen 172.
- aus Stärke siehe Stärkespaltung und Beschleunigung der Stärkespaltung durch Säuren
- Dextrinfällung mit Alkohol 155. 157. 158 168. 170
- Dextrinspaltung 104 149—152. 154. 155 157. 166. 168—170.
- durch Ameisensäure 168.
 - durch Essigsäure 152 168.
 - durch Glycerin 52. 166.
 - durch Glycerin und NaCl oder NaHCO_3 152.
 - durch Hefen siehe Vergärbarkeit der Dextrine.
 - durch Malonsäure 168.
 - durch Milchsäure 168.
 - durch Mineralsäuren 152. 154—158. 168
 - durch NaCl -Lösung 152.
 - durch NaHCO_3 Lösung 152.
 - durch Oxalsäure 168.
 - durch Weinsäure 168.
- Dextrinvergärbarkeit 150. 151. 153 bis 155.
- Abhängigkeit von der Natur der Hefe 151. 153. 154.
- Dextroseumlagerung 51. 52.
- Dextrose-Wasserstoffperoxyreaktion 480.
- Dextrosewertbestimmung in Malzextrakt 170.
- Dextrosezerstörung bei der Stärkespaltung durch Säuren 153.
- Diabetes mellitus und diabetische Harn 44. 66 71. 74. 76. 83 86. 173. 221. 539.

- Diallylharnstoffwirkung auf das Phloroglucin-Salzsäureareagens 570.
- Dialyse des Weins zur Trennung von Saure und Invertase 187.
- von Honig zur Unterscheidung von echtem und mit Stärkerup verfälschtem Honig 156. 157
- Diaminoarsenobenzolderstellung durch die Hydrosulfidreaktion 809
- Diaminosäuren 184.
- Diaminosäurenderstellung 184.
- Diastase 2. 145 150. 151. 161—165 167. 168 170 171. 172.
- Diastaseaktivierung durch schwache Säuren 164
- Diastaseanschluß der Stärke 161—165 167. 168. 170
- des Glykogens 171 172.
- Diäthylindolbildung bei der katalytischen Hydrierung des Karbazols 507.
- Diazetonalkoholbildung und Spaltung 39. 40. 41. 128.
- Diazyldipentosamin 171.
- Diazomethylbenzolumlagerung in Amidobenzol 524.
- Diazobenzolderivate 47. 249. 382. 524.
- Diazobenzolsulfosäure 47 249.
- Anwendung beim Ehrlichschen Bilirubinnachweis 249.
- Diazobenzolsulfosäureareagens 249.
- Herstellung 249.
- Diazosäuresterzerfallsgeschwindigkeit in ihrer Abhängigkeit von der Konzentration der undiazosierten Moleküle 283—286.
- in ihrer Abhängigkeit von der Wasserstoffionkonzentration 129—132. 283 bis 286.
- Diazosäuresterzerersetzung 18—23. 26. 129 bis 132 283—286 310
- Diazosäureurethylester 284. 286. 310.
- Diazosäureuremethylester 286.
- Diazokörperzerersetzung nach Sandmeyer 418.
- Diazoreaktion von Ehrlich 47
- von Petri 47.
- Diazotierung siehe Nitritwirkung.
- Dibrombernsteinsäurereaktion mit Basen 284.
- Differenz, zeitliche, für den Eintritt der Bialischen Reaktion bei Xylose, Arabinose und Glukuronsäure 220.
- Differenzierung von Alkaloiden und Glukosiden 100. 101.
- von Glukose und anderen reduzierenden Harnbestandteilen 81. 82.
- von Glukuronsäure und Glukose 78. 74. 81 220.
- von Kohlenhydraten 61. 62. 68. 220.
- Differenzierung von Pentosen, Glukose und Glukuronsäure 220.
- von Pentosurie und Diabetes mellitus 221.
- Digitalin 179.
- Digitalin-Benzaldehydreaktion 561.
- Digitalin-Eisenchloridreaktion 482.
- Digitalinspaltung 179. 226. 235.
- Digitalose 179
- Digitalogenin 179.
- Digitalomspaltung 179
- Digitaloxigenbildung 198
- Digitaloxinhydrolyse 198.
- Digitaloxosäure 198
- Dihydropinen aus Pinen 344.
- aus Terpentinöl 344
- Dijodazetylenpaltung, Katalyse derselben durch Quecksilberjodid 421.
- 1,2-Dikarbonsäure des Anthrachinons 422.
- Dikarbonsäurenveresterung 205.
- Dilatation bei der Diazetonalkoholspaltung 39. 40. 41.
- Dilatometer 39. 40. 168.
- Dilatometrische Stärkbestimmung 168.
- Dimethylamidobenzolreaktion auf freie Salzsäure 124
- p-Dimethylaminobenzaldehyd-Eiweißreaktion 562. 563
- p-Dimethylaminobenzaldehyd-Indolreaktion 562. 563
- p-Dimethylaminobenzaldehyd-Skatolreaktion 562. 563.
- Dimethylanilin-Formaldehydreaktion 556.
- Dimethylanilinwirkung auf die Verflüchtbarkeit von Stoffen 588.
- α - β -Dimethylchinolinbildung durch Ringsprengung bei der katalytischen Hydrierung des Akridins 506.
- Dimethylfulvenautoxydation 429.
- Dimethylgranataminreduktion mittels Platin und Wasserstoff 345
- Dimethylkarbinolesterifikation 210.
- Dimethylketonbildung aus Tetramethyldiketozyklobutan 582.
- 2,6-Dimethyloktan-6-bildung aus Linalool durch katalytische Reduktion mittels Nickel 508
- Dimethylzyklohexanbildung aus o- und m-Xylol 508
- Dinitrobenzol 511.
- Dioxyazeton 144
- Dioxybenzhydrilbildung 568
- Dioxymethylenanthrachinon 49.
- Dipentenumwandlung in Isopren 382.
- Dipentosamin 171.
- Dipeptide 184
- Diphenylamin zum Nachweis von Rohrzucker neben Milchzucker 142. 143.

- Diphenylamin-o-Oxymethylfurfuroreaktion 280
- Diphenylaminoeissigsalzsäure: reagens von Rothenfußer 54. 55.
- Diphenylaminsulfat 573.
- Diphenylkarbasidreagens 100.
- Diphenyloxyd: bildung mittels Thoriumoxyd 521.
- Diphtherietoxin als Ursache von Transsudat- und Exsudatbildung 295
- Direktinversion der Stärke mit Bromwasserstoffsäure 168.
- der Stärke mit Salpetersäure 160
- der Stärke mit Salzsäure 158 bis 160. 162. 167. 168. 177.
- Direktoxydasemodelle 98
- Direkttitration von Ferrisalzen mittels Thiosulfat 464.
- Dissoziation der unterhalogenigen Säuren als Basen 271 272.
- der unterhalogenigen Säuren als Säuren 271 272.
- Dissoziation des Katalysators 284 285 287
- des Manganoxalsäurekomplexes 447.
- elektrolitische 5. 22. 36. 40. 48. 101. 114. 115 116. 119—122 132. 166. 254—256. 264. 265. 275. 280 281. 287. 288. 294 302. 318 375.
- molekulare 10. 12. 119. 267. 486
- molekulare, und Reaktionsgeschwindigkeit 486.
- Dissoziationsbeeinflussung von Säuren und Basen durch Neutralsalze 114 bis 116. 122. 250. 281. 285. 287 294 302. 308. 318. 375.
- Dissoziationsbestimmung durch elektrische Leitfähigkeit 119.
- durch Rohrzuckerinversion 119 bis 122
- Dissoziationseinfluß auf die Autoazemisierung optisch aktiver Ammoniumsalze 267.
- auf die Geschwindigkeit der Wasserstoffperoxydzersetzung durch Jodide 264. 265
- auf die Spaltung des Oxalesäurephenylhydrasonmoleküls 255. 256.
- Dissoziationsgleichungen der unterhalogenigen Säuren 271
- Dissoziationsgrad, elektrolitische 22. 101. 119 265. 288.
- Dissoziationssteigerung der Kohlensäure durch Neutralsalze 122.
- des Schwefelwasserstoffs durch Neutralsalze 122.
- von Säuren durch Neutralsalze 122. 281. 287. 294. 308
- Dissoziations-theorie, elektrolitische 275
- Dissoziationsvermehrung von Säuren siehe Dissoziationssteigerung von Säuren durch Neutralsalze
- Dissoziationsverminderung der Ameisensäure bei der Brom-Ameisensäurereaktion 280.
- Dissoziationszurückdrängende Wirkung durch gleichnamige Ionen 575.
- Dissoziationszurückdrängung 114. 115. 116. 250 285. 287 302. 318 375
- der Salpetersäure durch Nitrate 287.
- der Salzsäure durch Alkalichloride 287.
- des Ammoniumhydroxyds durch Ammoniumsalze 302. 318.
- von Eisensulfat durch das Sulfat 250.
- Dissoziierte Säure im Wein 254.
- Säure, Bestimmung derselben 254.
- Dithionatbildung als Ursache der Unvollständigkeit der Sulfitoxydation mittels Permanganat 465.
- Dithionatzersetzung durch Schwefelsäure bei der Sulfitatration mittels Permanganat 465.
- Dizyandiamidniederschlag von Nickel 594.
- Dobereiners Alkoholnachweis in Essigsäure 355. 356
- Dobereinersche Gährungsprobe 254.
- Wasserstoffzündmaschine 320.
- Donath-Schöffelsche Manganbestimmung mittels Permanganatratration 459 bis 461.
- Doppelbindungen als Ursache des Sauerstoff- und Jodaufnahmevermögens 485.
- Doppelfunktion der Metallverbindungen bei den Reduktionsproben des Traubenzuckers 65
- Doppelsalzbildung bei der Kochsalzwirkung auf Kalomel 305.
- bei der Kochsalzwirkung auf Sublimat 532
- beim Nachweis von Natrium mit Ammoniumuranlyazetat 312.
- Doppelseitige Beeinflussung von Metallen und Zucker 483. 484.
- Doppelte Fällung bei Manganbestimmungen 472
- Doppelte Sauerstoffzuführung von Dennstedt 362. 369.
- Doppelverbindungen zwischen Neutralsalz und katalysierender Säure 288.
- Dragendorffsche Wismuthprobe auf Cholin 588.
- Drechsel-Klimmersche Modifikation der Zuckerbestimmung mittels Fehling'scher Lösung 85.
- Drehschmidt'sche Gesamtgehaltsbestimmung des Schwefels im Leuchtgas 328.

- Drehschmidtsche Platinkapillare 315.
 316. 400
 Drehungswinkel siehe Inversionswinkel.
 Druckflaschen, Anwendung zur Löslichkeitsvermehrung des Platins bei Platin-Gold-Silberlegierungen 387.
 Druckverminderung, Aufhebung des Methaninflusses auf die Phosphoroxydation 538.
 — Einfluß auf die Phosphoroxydation 538.
 Dulzinformel 572.
 Dulzinnachweis 572.
 Dunkelfärbung polyphenolhaltiger Harnes 50.
 Dussardische Probe auf Phosphor 540 bis 543
 Dynamische Isomere des flüssigen Schwefels 547.
 Ederisches Photometer 552.
 Ehrlichsche Aldehydkondensation 249.
 — Diazoreaktion 47
 Ehrlichscher Bilrubinnachweis 249.
 Einflüsse, entgegengesetzte, bei der Einwirkung der Oxalsäure auf ihre Reaktion mit Permanganat 446.
 Einstatrohrformen bei der Schnellmethode von Dannstedt 388. 389
 Einzelphasen der Chloisinkondensation von Aminen und Ketonen 524.
 Eisen als Aktivator 489—498.
 — als Halogenüberträger 486. 488.
 — als Palladiumträger 538.
 — als Sauerstoffüberträger 478—486.
 — als Sikkativ 429.
 — als Stickstoffüberträger 486. 488.
 — als Wasserstoffüberträger 488.
 — als Zersetzungskatalysator 486. 487
 — für die Titerstellung des Permanganats 458 458.
 — platinisiert, Anwendung zur Untersuchung einer Flüssigkeit auf ihren Säuregehalt 382. 383
 Eisensalzen als Katalysator der Chromatireduktion durch Zink 492.
 Eisensatongewicht 457
 Eisenbestimmung in Kupferlegierungen 297.
 — iodometrische 588.
 — mit Permanganat in salzsaurer Lösung 449—454.
 — mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung 452.
 Eisenchlorid, Anwendung für den Saponinnachweis 235
 — Anwendung zur Indoxyl oxydation bei der Indikanprobe nach Obermayer 198. 194.
 Eisenchlorid-Cholesterinreaktion 482.
 Eisenchlorid-Digitalinreaktion 482.
 Eisenchlorid-Kodenreaktion 482
 Eisenchlorid- α -Naphthylaminreaktion 398
 Eisenchlorid-Nitroprussidnatriumreaktion 552
 Eisenchloridreduktion zu nichtfällbarem Chlorür bei Schwefelsäurebestimmungen 526 527
 Eisenchlorid-Salzylsäurereaktion 108. 297
 Eisenchlorid-Santoninreaktion 482.
 Eisenchlorid-Skatolreaktion 482
 Eisenchlorid-Wasserstoffperoxydsystem, Wirkung auf Phenole 477
 Eisenchloridwirkung auf das Gemisch von aldehydhaltigen ätherischen Ölen, Benzolsulfohydroxamsäure und alkoholischem Kaliumhydroxyd 488.
 — auf die Löslichkeit des Titansäure in Salzsäure 492. 498
 — auf die Stickstoffreaktion bei der Prüfung schwefelhaltiger organischer Substanzen auf Stickstoffgehalt 488.
 — auf die Sulfitoxydation 464
 Eisenchloridzersetzung im Licht 552
 Eisenchloridwirkung auf Nitrobenzol 492
 Eisenfällung als basisches Salz 535.
 Eisenfeilewirkung auf die Oxydation des Indigos durch Chlorsäure 581
 Eisenhydroxyd als Schutzkolloid 468
 Eisenhydroxydfällung 591. 592
 Eiseninduktionen auf Fällungen 493 bis 495.
 — auf Lösungen 492 493.
 Eisenkarbonylbestimmung 574
 Eisenkarbonylbildung 487
 Eisenkarbonylspaltung 487
 Eisenkomponente des Blutfarbstoffs 545.
 Eisenkupferkatalyse, konjugierte 419.
 Eisenkupferpaar, Anwendung zur Nitrat- und Nitritbestimmung 415. 416. 417.
 Eisenmangananalyse 390.
 Eisenmitfällung 526. 594
 — durch Bariumsulfat 526.
 Eisennachweis 260 585
 — mittels Protokatechusäure 280.
 Eisenoxyd als Beschleuniger von Gasverbrennungen und Bedeutung dieser Beschleunigung bei Sicherheitslampen 380
 — als Katalysator bei der Kohlenstoffbestimmung im Eisen durch direkte Verbrennung 485.
 — als Ursache der Wiesenerzwirkung 486
 — Anwendung in der Elementaranalyse 485 486.
 Eisenoxydation für die Titerstellung des Permanganats 458.

- Eisenoxydation im Platintiegel 854. 855.
 Eisenoxydfällung mit Zinkoxyd bei der Manganbestimmung von Volhard 456. 457.
 Eisenoxydxydul-Wasserstoffperoxydreaktion 470
 Eisenoxysalz, Wirkung auf das Guajak-Terpentinölgemisch 474. 475. 481.
 Eisenoxydüberzug als Ursache des Kohlenstoffgehalts bei der Kohlenstoffbestimmung im Eisen durch direkte Verbrennung 485.
 Eisenoxydul als Verunreinigung von guajakbläuendem Rhodankalium 477.
 — Wirkung auf das Guajak-Terpentinölgemisch 474. 475.
 Eisenoxysulfsalz, Wirkung auf das Guajak-Terpentinölgemisch 474. 475. 481.
 Eisenoxysulfsalzwirkung auf die Nitratreduktion nach Ullrich 416. 417.
 Eisenoxydul-Wasserstoffperoxydreaktion 470.
 Eisenoxydwirkung auf den Kohlenstoff im Eisen bei Weißglut 485
 — auf die Eisenverbrennung 498.
 — auf die elementaranalytische Verbrennung 485. 497
 — auf die Kaliumchloratsersetzung 487.
 — auf die Mangansuperoxydfällung 584.
 — auf die reversible Kohlenoxydspaltung 497.
 — auf die Schwefelverbindungen im Leuchtgas 485.
 Eisenperoxydbildung aus Ferrosalz und Wasserstoffperoxyd 481.
 Eisenprimäroxid als Ursache der Reaktionskoppelung der Permanganat-Salzsäure- und der Permanganat-Ferrosalzsäurereaktion 451. 452.
 Eisenprimäroxidbildung bei der Ferrosalz-Permanganatreaktion 451.
 Eisenprimäroxidverbrauch zur Ferrosalzoxydation 452.
 Eisen-Protokatechusäurereaktion 260.
 Eisenquantität und Farbtintensität des Guajak-Terpentinölgemisches 475.
 Eisenrhodanidreaktion für den Blausäurenachweis 408.
 Eisenrhodanid-Wasserstoffperoxydsystem, Wirkung auf Chinhydrin und Hydrochinon 477.
 Eisen-Rhodanreaktion 586.
 Eisensalz-Formaldehydreaktionen 555. 556.
 Eisensalzoxydation, Wirkung auf die Sulfidoxydation 484.
 Eisensalzsäure auf Traubenzucker nach Löwenthal 64.
 Eisensalzüberschuß, Wirkung auf die Guajakreaktion 481.
 Eisensalzvergiftung 545.
 Eisensalzwirkung auf Alkaloide 95. 96. 482.
 — auf die Indigoxydation durch Chlorsäure 481.
 — auf die Indigoxydation durch Wasserstoffperoxyd 581.
 — auf die Kobaltnitratkatalyse von Hypobromitlösungen 499.
 — auf die Oxydation des Jodkaliums durch Chromsäure, Bromsäure und Kälumpersulfat 481
 — auf die Zinnioxydfällung 584
 Eisen-Silberwirkung auf die Ozonzerstörung 395.
 Eisensulfat- und Alaunwirkung auf die Titration der Sulfite mit Permanganat 485
 Eisensulfatkatalyse der Wasserstoffperoxyd-Jodkaliumreaktion 250. 258.
 Eisensulfatlösungen, ammoniakalische, Anwendung zum Nachweis von Alloxan 96.
 — ammoniakalische, Anwendung zum Nachweis von Alloxantin 96.
 — ammoniakalische, Anwendung zum Nachweis von Dialursäure 96.
 — ammoniakalische, Anwendung zum Nachweis von Eiweiß nach Reichl 284. 285.
 — ammoniakalische, Anwendung zum Nachweis von Mono- und Dimethylalloxan 97.
 — ammoniakalische, Anwendung zum Nachweis von Morphin 95. 96.
 — ammoniakalische, Anwendung zum Nachweis von Pyrogallol 96.
 Eisensulfürniederschlag bei der Stanniumsulfidbildung 522.
 Eisentiter der Permanganatlösung 457.
 Eisentitration siehe Titration des Eisens und Eisenbestimmung.
 Eisenverbrennung im Sauerstoffstrom mit dem Bleichromat-Kaliumchromatgemisch 484.
 — mittels Bleichromat 484. 498.
 — mittels Bleioxyd 498.
 — mittels Eisenoxyd 498.
 — mittels Kobaltoxyd 498. 499.
 — mittels Kupferoxyd 498.
 — mittels Mennige 498.
 — mittels Zinkoxyd 498
 Eisenwirkung auf chemische Zersetzungen 486. 487.
 — auf die Fällung anderer Metalle 493 bis 495
 — auf die Guajakfärbung 475. 580.
 — auf die Oxydationsgeschwindigkeit des Zuckers 483. 484.
 — auf die Reaktionsfähigkeit anderer Metalle 489—493.

Eisenwirkung auf die Trennung von Aluminium und Zirkon in Salzsäurelösung durch Jodnatrium 537.
 — auf die Zuckeroxydation 483 484.
 — auf Guajakblau 475.
 — auf Hydrogenisationen mittels Kupfer 419.
 — auf Kohlenwasserstoffe 412 487.
 — auf Kupfersalzlösungen 252.
 — auf Leuchtgas 328.
 — auf Lösungen 492 498.
 — auf Phosphorsäurefällungen 534 535.
 — auf primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole 487.
 Eisen-Zinkgemisch, Anwendung zur Nitrat- und Nitritbestimmung 382. 491. 492.
 Eisen-Zinkwirkung siehe Zink-Eisenwirkung.
 Eisessig, Anwendung als Lösungsmittel bei der Darstellung der Chlorjod- und Bromjodreagenzien für die Jodzählbestimmung 424. 425.
 — Anwendung als Lösungsmittel bei der Hygrymsynthese 345.
 — Anwendung als Lösungsmittel für Benzidin beim Blutnachweis 478.
 — Anwendung bei der Adamkiewicz'schen Eiweißreaktion 298. 563 564.
 — Anwendung bei der Bestimmung von Jodiden neben Bromiden oder Chloriden nach Ditz und Margosches 586.
 — Anwendung bei der Digitalin-Eisenchloridreaktion 482.
 — Anwendung bei der Nitratreduktion mittels Zink-Eisen in saurer Lösung 491. 492.
 — Anwendung für den Benzidin- und Toldinnachweis nach Wolff 260.
 — Anwendung für den Pentosenachweis von Neumann 220.
 — Anwendung für den Thymolnachweis 565.
 Eiterwirkung auf das Guajak-Terpentinalgemisch 474.
 Eiweiß-Aldehydreaktionen 559. 562. 563. 564.
 Eiweißausfällung bei Anstellung der Böttgerischen Probe durch Jod-Wismutkalium 71.
 — bei Anstellung der Böttgerischen Probe durch wolframsaures Natron in essigsaurer Lösung 72.
 — durch Alkaloidreagenzien 252.
 — durch Eebachs Reagens 252.
 — durch Essigsäure 251.
 — durch Ferrozyanwasserstoffsäure 252.
 — durch Kochen 251.
 — durch Monkurazetat 86.
 — durch Phosphorwolframsäure 86.

Eiweißausfällung durch Pikrinsäure 252.
 — durch Salpetersäure 251.
 Eiweiß-Azetalddehyd-Nitritsalzsäurereaktion 559.
 Eiweiß-Benzaldehydreaktion siehe Eiweißnachweis durch die Reichsche Reaktion.
 Eiweißbestimmung von Roberts-Stolnikow 251. 352.
 Eiweißfällung mittels Kalziumbiodamid in Gegenwart von Neutralsalzen 292.
 — nach Michaelis und Rona 86.
 — Reihenfolge der Ionen für dieselbe 298.
 Eiweiß-Formaldehyd-Nitritsalzsäurereaktion 558 559.
 Eiweißkoagulation 251. 299. 587.
 — durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Kochsalz und Milchsäure 299.
 Eiweißkochprobe kombiniert mit Natriumsulfatfällung 299.
 Eiweißnachweis 92 93. 233. 284. 251. 252. 298. 299 423. 562. 563. 564.
 — durch die Adamkiewicz'sche Reaktion 298. 563. 564.
 — durch die Biuretreaktion 92. 93.
 — durch die Liebermannsche Reaktion 284.
 — durch die Millonsche Reaktion 423.
 — durch die Molisch'sche Reaktion 293. 234.
 — durch die Reichsche Reaktion 284. 295.
 — durch Natriumsulfat-Hitzefällung 299.
 — mittels Alkaloidreagenzien 252.
 — mittels der Kochprobe 251.
 — mittels Eebachs Reagens 252.
 — mittels Ferrozyankalium und Essigsäure 252.
 — mittels Pikrinsäure 252.
 — mittels Salpetersäure 251.
 Eiweiß- α -Oxymethylfurfurylreaktion 284.
 Eiweißspaltproduktuntersuchung 559.
 Eiweißspaltung durch Alkalilauge 92.
 — durch konzentrierte Schwefelsäure 283 234.
 Eiweißstoffwirkung auf die Fluoridhemmung der Milchsäukervergärung 311.
 Eiweißumladung siehe Umladung von Eiweiß.
 Eiweiß-Wasserstoffperoxydreaktion 299.
 Ekllysatoren 4.
 Elektrisch geladene Täufchen, Aussendung durch einen glühenden Platindraht 348.
 Elektrische Entladung 269. 314. 547.
 — Entladung, stille, Wirkung auf Halogene 269.
 — Ladung, Einfluß derselben auf die Ionenwirkung 289 290. 303 304.

- Elektrische Zustandsänderungen bei der pulisierenden Katalyse des Wasserstoffperoxyds an Quecksilberoberflächen 531.
- Elektrischer Funke 314. 315.
- Strom 315. 347. 362. 363.
- Strom, Anwendung zum Erhitzen des stickstoffoxyduspaltenden Palladiumdrahts 347.
- Strom, Anwendung zur Erhitzung der Platin- bzw. Platin-Iridiumdrahtspiralen bei den Apparaten von Breteau und Leroux sowie Milchsack und Roth 362.
- Strom, Anwendung zur Verbrennung der Eisenspirale in der kalorimetrischen Bombe 363.
- Elektrizitätsentwicklung in Gasbatterien 531.
- Elektroaffinität, negative, der Halogene 271. 272.
- negative, der Halogene, Einfluß derselben auf die Bildungsgeschwindigkeit des Halogenkations 272.
- Elektrolyse von Chlorldösungen 540.
- von neutralen Jodaten 312.
- von Sulfaten 312.
- Elektrolytessen für die Titerstellung des Permanganats 453. 458.
- Elektrolytische Dissoziationstheorie 275.
- Lösungstension 294.
- Reduktion von Alkaliden 337.
- Elektrolytwirkung auf die Jodstärke-reaktion 296.
- auf die Vorgänge in Bleichlaugen 296.
- siehe Säurewirkung, Salzwirkung und Basen-(Alkali-)Wirkung.
- Elektromotonsche Gegenkraft, kompensierende 4. 5.
- Kraft und Katalyse 531.
- Elektrostriktion 277. 288.
- Elementaranalyse, organische, Apparat von Breteau und Leroux 362.
- Apparat von Milchsack und Roth 363.
- auf elektrischem Wege 361—363.
- auf elektrischem Wege nach Breteau und Leroux 362.
- auf elektrischem Wege nach Carasco-Plancher 361. 362.
- elektrischem Wege nach Levor 361. 363.
- auf elektrischem Wege nach Milchsack und Roth 362.
- im Bajonettrohr 377. 378. 379.
- mittels der kalorimetrischen Bombe 363—365.
- mittels Eisenoxyd 485. 486. 497.
- mittels Kobaltoxyd 497. 498.
- Elementaranalyse mittels Kupferoxyd 397 bis 400. 497.
- mittels Manganoxyd 497.
- mittels Molybdänoxyd 497.
- mittels Nickeloxydul 497.
- mittels Platin 357—382. 397. 400.
- mittels Wolframoxyd 497.
- vereinfachte siehe Verfahren von Dennstedt.
- von sehr kleinen Substanzmengen 380.
- Elementarrohr, Anwendung zur Verbrennung von Pyriten 371.
- Anwendung zur Verbrennung von Zinkblende 371.
- Anwendung zur Verbrennung von Zinkblende 371.
- Elemente, galvanische 531.
- Eliminierung der hemmenden Oxydationsprodukte durch Mangansalze bei den Lakkasen 438.
- der hemmenden Oxydationsprodukte durch Mangansalze bei der Trocknung der Öle 438.
- der Wirkung thermolabiler Oxydasen auf das Guajak-Terpentindigemisch 474.
- von hemmenden Gasen der Phosphor-oxydation mit rauchender Schwefelsäure 539.
- von Kieselsäurespuren durch Mitfallung mittels ausfallendem Zinkhydroxyd 494.
- Emanation 532.
- Emodinnachweis 49.
- Empfindlichkeit der Jod-Stärke-reaktion 268. 269.
- der Jod-Stärke-reaktion, Abhängigkeit von dem Status nascens des Jods 269.
- der Jod-Stärke-reaktion, Abhängigkeit von der Jodionkonzentration 269.
- der Jod-Stärke-reaktion, Abhängigkeit von der Stärkekonzentration 268. 269.
- Empfindlichkeitsabhängigkeit der Hämoglobinguajakreaktion von der Ferrosalzmenge 477.
- Empfindlichkeitsgrenze der Adamkiewicz'schen Reaktion bei Glyoxalsäure 565.
- der Adamkiewicz'schen Reaktion bei Hühneralbumin 564.
- der Alianetschen Kupfersalze-reaktion 298.
- der Andersonschen Reaktion 143.
- der Bialschen Reaktion 220.
- der Braunfärbung des blausäurehaltigen Blutes durch Wasserstoffperoxyd 545.

Empfindlichkeitsgrenze der Cottonschen Reaktion 143.

- der Formaldehyd-Indolreaktion 559.
- der Formaldehyd-Morphinreaktion mit Ferrisalz 555.
- der Formaldehyd-Morphinreaktion ohne Ferrisalz 555.
- der Furfur- α -Naphtholreaktion 248.
- der Guajak-Kupferreaktion auf Blausäure 408.
- der Guajakreaktion von Ferroisen allein 476.
- der Guajakreaktion von Ferroisen in Gegenwart von Zitronensäure 476.
- der Molischschen Reaktion bei Arabiose 234.
- der Molischschen Reaktion bei Dextrin 234.
- der Molischschen Reaktion bei Filtrierpapier 234.
- der Molischschen Reaktion bei Nukleinsäure 234.
- der Moore-Helleischen Probe 57.
- der Protokatechusäure-Eisenreaktion in alkalischer Lösung 260.
- der Protokatechusäure-Eisenreaktion in saurer Lösung 260.
- der quantitativen Bestimmung der Wasserstoffionen nach der Diazoessigesterreduktionsmethode 129.
- der quantitativen Bestimmung der Wasserstoffionen nach der Inversionsmethode 119, 129.
- der Reaktion von Tress auf Wismut mittels Jodkalium 521.
- der Sublimat Diphenylkatecholreaktion 100.
- der v. Udrázkyschen Gallensäurereaktion 244.
- der Wasserstoffperoxyd-Jodkaliumreaktion in Gegenwart von Ferro-sulfat 478, 479.
- der Zuckerproben 78, 79.
- des Anhydroformaldehydanilins 556.
- des Antimonnachweises durch die Schwefelantimonbildung 551.
- des Azetessigsäurenachweises im Harn 297.
- des Blondlot-Dussardeschen Phosphornachweises 542, 543.
- des Morphinachweises mittels des Marquischen Reagens 557.
- des Morphinachweises von Jorissen 96.
- des Nitratschweises durch die Indigoprüfung in Gegenwart von Kochsalz 297.
- des Nitratschweises durch die Indigoprüfung ohne Kochsalz 297.
- des Ozonnachweises durch die Silberkatalyse 396.

Empfindlichkeitsgrenze des Phosphornachweises von Mitscherlich 541, 548, 544.

- des Platinnachweises mittels Jodkalium 251.
 - des Salicylsäurenachweises mittels Natriumnitrit und Kupfersulfat 562.
 - des Schönbeinschen Nitritnachweises in Gegenwart von Schwefelsäure 250.
 - des Schönbeinschen Nitritnachweises ohne Gegenwart von Schwefelsäure 250.
 - des Sublimatnachweises durch Hemmung der Plattenveränderung 532.
 - für den Kreatininnachweis 48.
 - für den Phosphorsäurenachweis 542.
 - für die Rubnersche Probe 66.
 - für Kuprisalz bei der Verwendung von Jodkalium-Stärke als Indikator bei Zuckerbestimmungen mit Fehling-scher Lösung 65, 66.
 - von Reduktionsproben des Traubenzuckers in Gegenwart von Eiweiß 71, 72, 73.
- Empfindlichkeitsherabsetzung bei der Nylandschen Zuckerprobe durch Abweichung von der Ausführungsvorschrift 72.
- bei der Nylandschen Zuckerprobe durch Eiweiß 71, 73.
 - der Guajakreaktion der Ferroverbindungen durch Guajakkonservenüberschuß 476.
 - der Guajakreaktion durch zu viel Terpentinöl 476.
 - des Harnstoffnachweises 589.
 - des mikrochemischen Arsennachweises 589.
- Empfindlichkeitssteigerung der Alamat-schen Reaktion auf Kupfersalze durch Natriumsulfat 298.
- der Guajakreaktion des Hämoglobins durch Guajakkonservenüberschuß 476.
 - der Inversionsmethode durch Temperaturerhöhung 119—121, 129.
 - der Jodstärkerreaktion durch Alkalijodispeuten 268.
 - der Oxymethylenanthrachinonreaktion 49.
 - der Rhodaneisenreaktion durch Aether 585, 586.
 - der Rhodaneisenreaktion durch Azeton 585, 586.
 - des Borsäurenachweises mittels Kurkumapapier durch Salzsäure 309.
 - des Eisennachweises durch Albumin 585.
 - des Jodkaliumklosters 250.
 - von Reaktionen durch Salze siehe Verschärfung.
- Emulsinwirkung auf Raffinose 147

- Endpunkt bei der Permanganattitration des Eisens 454.
 — bei der Permanganattitration des Vanadiums 455.
 Endpunktbestimmung bei der Zuckertitration mit Fehlingscher Lösung 75.
 Endverzögerung bei der Permanganat-Oxalsäurereaktion 445 446. 449.
 — bei der Permanganat-Oxalsäurereaktion, Zusammenhang mit dem langsamen Zerfall des Manganoxalatkomplexes 449
 Englersches Verfahren zur Herstellung von Petroleum 502.
 Enolform des Azetophenons 524.
 Entbläuerung von Kobaltoxydul durch peroxydhaltigen Aether 578.
 Entweißen nach Michaelis und Rona 86 (siehe weitere Methoden unter Eiweißfällung).
 Entfärbung der geblauten Guajakinktur durch mit leichtoxydierbaren Metallen verunreinigtes Quecksilber 529.
 — der Jodstärke durch Albumin 589.
 — der reduzierten Molybdänsäurelösung mittels Permanganat 551. 552.
 — des Guajakblaus durch Eisentübschuß 475
 — des Indigblaus durch sauerstoffübertragende Katalysatoren 476.
 — des Indigblaus durch Weiteroxydation 476.
 — des Rhodanat-Eisensalzgemisches durch Arsensäure 260.
 — des Rhodanat-Eisensalzgemisches durch Jodsäure 260.
 — des Rhodanat-Eisensalzgemisches durch Oxalsäure 260
 — des Rhodanat-Eisensalzgemisches durch Phosphorsäure 260
 — einer durch Permanganat rotgefärbten Phosphorsäurelösung durch Mangano-salz 454.
 — rasche, nach beendigter Permanganattitration des Eisens und Vanadiums durch Mangano-sulfat 454. 455
 — von Cinnamalverbindungen beim Uebergang in Tetramethylderivate im Licht 547.
 — von Eichenrindenauszügen durch amalgamiertes Aluminium 428
 — von Methylenblau durch Gewebestoff + Zucker 474.
 — von Methylenblau durch Invertzucker 309 310.
 — von Methylenblau durch Invertzucker, Hemmung derselben durch Ammoniumsulfat 309 310.
 — von Permanganat siehe Permanganatreduktionen.
 Entfettung von Eiweiß durch Alkohol und Aether 284
 Entgiftung reiner Kochsalzlösungen durch mehrwertige Kationen 294 295.
 — von Chlorkalium durch Chlornatrium 294.
 — von Kochsalz durch Strontiumchlorid 295 296.
 — von Säuren durch Chlorkalzium 295.
 — von Säuren durch Kochsalz 295
 Entgiftungskoeffizient 294.
 Entladung, elektrische 269 314. 547.
 — von Leydner Flaschen 314.
 Entstehungsform des Hypojodits siehe Hypohalogenit Entstehungszustand.
 Entwässerung von Alkohol mit gebranntem Kalk 19. 24.
 — von Alkohol mit geglühtem Kaliumkarbonat 25. 26.
 — von Alkohol mit metallischem Kalzium 19 24 25 26.
 Entwicklung von Kohlensäure aus einer Lösung von oxalsaurem Uranoxydammoniak 552.
 — von Sauerstoff aus Wasserstoffperoxyd 262 263. 266.
 — von Wasserstoff 489. 587.
 — von Wasserstoff aus einem Gemisch von Zink und Eisen mit Kahlauge 489.
 Entwicklungsgeschwindigkeit von Sauerstoff 262. 499.
 — von Sauerstoff aus Chlorkalklösungen 499.
 Entzündung der Substanz in der kalorimetrischen Bombe 363.
 Entzündungstemperatur, Herabsetzung derselben durch Platin 378. 379.
 Ephemere Katalysatoren siehe Induktionen
 Erdalkalitionenwirkung auf Alkalitionen 291
 Erdalkalisalzwirkung, antagonistische, bei den Oelen von Asencola 294. 295.
 — antagonistische, beim Fundulus heteroclitus 294.
 — auf die Fällungsbedingungen von Eiweiß 293.
 — auf die Ladung von Eiweiß 293.
 Erdgasverwertung 333.
 Erdölbildung 502.
 Erdölpechnachweis 595. 596.
 Erhaltung der Erregbarkeit des Froschmuskels 294.
 — der Herzthätigkeit der Schildkröte 294
 Erhaltungsgeschwindigkeit, Einfluß auf die Abscheidung von Kohle, beim Lösen von gehärtetem und ungehärtetem Stahl in Salzsäure und Schwefelsäure 584. 585.

- Erniedrigung der kritischen Lösungstemperatur des Phenols durch Salzlösungen 299
- Erregbarkeit des Frochmuskels, Konservierung derselben durch Natriumacetat 291.
- des Frochmuskels, Konservierung derselben durch Natriumzitrat 291
 - des Frochmuskels, Konservierung derselben durch Natriumsulfat 291
- Erregbarkeit bei absetzung durch Magnesiumsulfat 295.
- Eruksäure 426.
- Erythrodestrin 150.
- Eebachsches Reagens 252.
- Echkamischung 354.
- Essigätherprüfung auf Reinheit 210 211.
- Essigprüfung auf Mineralsäure 575.
- Essigsäure, Anwendung als Lösungsmittel für Metadimandobenzol beim Nitritnachweis von Grief 297
- Anwendung als Zusatz bei der Phloroglucinfallung 215.
 - Anwendung bei dem Nachweis von Blut im Harn durch die Reaktion mit Wasserstoffperoxyd und Benzidin 250.
 - Anwendung bei dem Nachweis von Wasserstoffperoxyd mittels Bleiesmg und Jodkahlum 250
 - Anwendung bei der Dextrinspaltung 152. 168.
 - Anwendung bei der Ehrlichschen Bilirubinprobe 249
 - Anwendung bei der Ferrosyankahlumprobe auf Eiweiß 252.
 - Anwendung bei der Kochprobe auf Eiweiß 251.
 - Anwendung bei der Stärkeverzuckerung 165. 168.
 - Anwendung bei der Trennung von Strontium und Barium 292.
 - Anwendung zur Darstellung des Anilinasetztreagens 214.
 - Anwendung zur Glykogenfällung 175.
 - Anwendung zur Lösung von α -Naphthylamin 298
 - Anwendung zur Veränderung der Farbenreaktion von Salzyldesure mit Eisenchlorid 297.
 - Anwendung zur Vermeidung der Mitfällung des Manganoxids bei der Arbeitsweise von W. M. Fischer 461.
- Essigsäureanhydridwirkung auf Tunkatzenzellose 177.
- Essigsäureäthylesterbildung siehe Äthylacetatbildung.
- Essigsäurebakterien 2.
- Essigsäurebestimmung im Wein 254
- Essigsäurebildung aus Colchicin 198.
- aus Methylacetat 256.
- Essigsäuredarstellung, technische, mittels Dobeieine: Platinverfahren 355.
- Essigsäureesterifikation mittels Äthylalkohol 284 286
- Essigsäurefällung des Glykogens 175.
- Essigsäurenachweis 207.
- Essigsäureverunreinigung als Träger der Adamkewiczschen Eiweißreaktion 564.
- Essigsäurewirkung auf Azetamid 181.
- auf Dextrin 152. 168
 - auf die Adsorptionsfähigkeit des Mangansuperoxydniederschlags 461.
 - auf die Äzeton-Hydroxylaminreaktion 261
 - auf die Äzeton-Phenylhydrazinreaktion 261
 - auf die durch Mineralsäuren erzeugte Niederschlagsbildung von Kolchizin-Quecksilberjodid-Jodkahlumgemischen 259.
 - auf die Mitfällung von Kupfer und Zink 494.
 - auf die Rohrzuckerinversion durch Salzsäure 261.
 - auf Glykogen 175
 - auf Methylacetat 256
- Ester, aktive 280 (siehe ferner aktive Ionen)
- der Benzolsulfosäure und Aetherbildung 208.
 - der Sulfobenzoesäuren 204
- Esterbildung siehe Esterifizierung
- Esterifikationsanfangsgeschwindigkeit 208.
- Esterifikationsgeschwindigkeit, Abhängigkeit von den Wasserstoffionen der katalysierenden Säure siehe Wasserstoffionenwirkung
- Abhängigkeit vom undissoziierten Molekül der katalysierenden Säure 288. 284 286
 - und Konstitution der Komponenten 207. 208 210.
- Esterifikationsgrenze 208.
- Esterifikationskonstante siehe Geschwindigkeitskonstante der Esterbildung.
- Esterifikationsmethode zur Prüfung der Äther auf Reinheit 210. 211.
- Esterifizierung 21—26 123 184. 199 bis 211. 238—286. 311. 520. 521.
- Abhängigkeit von der Konstitution der reagierenden Säure 208—208.
 - der Ameisensäure 521
 - durch Chlorwasserstoff als Katalysator 199—206.
 - durch Schwefelsäure als Katalysator 207.
 - durch Thoriumoxyd als Katalysator 520.

- Esterifizierung ohne Zusatz von reaktionsfremder Säure 207—211.
- von Alkoholen mit Benzoesäure 285.
 - von Alkoholen mit Buttersäure 207.
 - von Alkoholen mit Dichloressigsäure 128.
 - von Alkoholen mit diorthosubstituierten Mono- und Dikarbonsäuren 205
 - von Alkoholen mit Essigsäure 207 208, 284, 286
 - von Alkoholen mit Fettsäuren 123, 184, 200, 201, 202, 207—211, 284, 286, 520, 521.
 - von Alkoholen mit Monoaminoesäuren 184 201, 202.
 - von Alkoholen mit o-Nitro-p-Sulfobenzoesäure 204
 - von Alkoholen mit organischen Säuren 21—26, 200—211, 283—286, 311 520, 521.
 - von Alkoholen mit Phenyllessigsäure 23—26
 - von Alkoholen mit Salzsäure 207
 - von Alkoholen mit Schellacksauren 201.
 - von Alkoholen mit m-Sulfobenzoesäure 203 204.
 - von Alkoholen mit p-Sulfobenzoesäure 204.
 - von Alkoholen mit symmetrischen Tribrombenzoesäuren 205.
 - von Alkoholen mit Trichloressigsäure 208—210.
 - von Alkoholen mit unsymmetrischen Dikarbonsäuren (Hempinsäure) 205
 - von Fettsäuren mit Alkoholen siehe Esterifizierung von Alkoholen mit Fettsäuren.
 - von Halogenwasserstoff mit tertiären Alkoholen 210
 - von organischen Säuren mit Äthylalkohol 202, 207, 209 210, 288—286.
 - von organischen Säuren mit Alkoholen siehe Esterifizierung von Alkoholen mit organischen Säuren
 - von organischen Säuren mit n-Amylalkohol 207, 210.
 - von organischen Säuren mit (n-)Butylalkohol 210.
 - von organischen Säuren mit Cetylalkohol 210
 - von organischen Säuren mit Dimethylkarbinol 210
 - von organischen Säuren mit Heptylalkohol 210.
 - von organischen Säuren mit Iso-butylalkohol 208, 210
 - von organischen Säuren mit Methylalkohol 203, 210.
- Esterifizierung von organischen Säuren mit Methyläthylkarbinol 210.
- von organischen Säuren mit Methylhexylkarbinol 210
 - von organischen Säuren mit Methylpropylkarbinol 210.
 - von organischen Säuren mit Oktylalkohol 210.
 - von organischen Säuren mit tertiärem Amylalkohol 210.
 - von organischen Säuren mit tertiärem Butylalkohol 210.
 - von Oxy Säuren durch Fettsäuren 211.
- Esterifizierungsverfahren 201, 202, 208 205, 207—211.
- Esterkatalyse siehe Esterspaltung.
- Esterreduktion 533.
- Estersäuren 204, 205.
- α -Estersäuren der Sulfobenzoesäuren 204
- β -Estersäuren der Sulfobenzoesäuren 204.
- Esterspaltung 82, 107, 118—116, 117, 122 123, 125, 126, 183, 196—199, 279, 287, 288, 290, 294 308.
- Beeinflussung durch Bromide 288.
 - Beeinflussung durch Chloride 288.
 - Beeinflussung durch Jodide 283.
 - mit Salpetersäure 279, 287
- Esterpaltungsgeschwindigkeit als Maß für die Wasserstoffionenkonzentration im Magensaft 113 196.
- Estersynthese siehe Esterifizierung.
- Esterzersetzung durch Wärme 210.
- Eudiometer für schlagende Wetter 323.
- mit Platinrohr nach Orsat 315
- Eugenol-Phloroglucin-Salzsäurereaktion 570.
- Eukalyptusöl 570
- Euxanthin 180.
- Euxanthinglykuronsäure siehe Euxanthinsäure
- Euxanthinsäure 180.
- Euxanthinsäurespaltung 180
- Explosivstoffprüfung auf Stabilität 546, 547
- Expositionszeit und Farbentfärbung beim Jodkalumpapier 554
- Exsudatbildung durch Diphtherietoxin 295.
- durch Jodnatrium 295.
 - durch Thiosinamin 295.
- Extinktionskoeffizient 59.
- Extrakte, amylnalkoholische, der Farbstoffe beim Pentosenachweis 218, 219.
- Extraktion des Indigblaus bei der Indikanprobe von Amann 193
- des Indigblaus bei der Indikanprobe von Obermayer 193.
 - des Indigrots bei der Boumaschen Indikanbestimmung 195.
 - des Reaktionsproduktes von Morphin

- und Dehydromorphin mit arsensäurehaltiger Schwefelsäure 574.
- Extraktion von Halogenen durch Chloroform 588.
- von Halogenen durch Schwefelkohlenstoff 588.
- Extraktstoffe, stickstofffreie, Bestimmung derselben in Futtermitteln 168—171.
- Faktor für die Korrektur der Ergebnisse nach der Meinekesschen Vorschrift der Manganbestimmung 460.**
- für die Umrechnung auf Furfurol, Pentose, Pentosane und Glukuron aus dem Furfurolphloroglucin 213 215 228
- für die Umrechnung auf Furfurol aus der Barbitarsäure-Furfurolfällung 215.
- für die Umrechnung der gefundenen Dextrose auf Dextrin 169.
- für die Umrechnung der gefundenen Dextrose auf Glykogen 174. 176.
- für die Umrechnung der gefundenen Dextrose auf Stärke 159. 161. 168. 223.
- für die Umrechnung der verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{1}{10}$ -normaler Lauge bei der N-Bestimmung nach Kjeldahl auf Milligramm Hippursäure 187.
- für die Umrechnung des gefundenen CO_2 auf Glukuron bei der Glukuronsäurebestimmung nach Tollens 228.
- für die Umrechnung des gefundenen Invertzuckers auf Rohrzucker 169.
- für die Umrechnung des Titers der Permanganatlösung für Eisen auf den Titer für Mangan 457. 458.
- Faktoren, verbessernde, bei der Manganbestimmung durch Permanganattitration 468.
- Fällende Minimalkonzentration der Salze gegenüber Arsensäure 290 (siehe ferner Minimalkonzentration, fällende).
- Fällung der Äpfelsäure als Kaliumsalz 557.
- der Metazinnssäure aus saurer Lösung 258.
- der Oxalsäure siehe Oxalsäurefällung
- der Phosphorsäure durch überschüssige Magnesiumsalze 527.
- der Schwefelsäure mittels Bariumchlorid 864. 867.
- der Stannilösungen durch Schwefelwasserstoff 258.
- Fällung derselben durch Oxalsäure 258.
- der Weinsäure als Kaliumhydrotartrat 587.
- des Aluminiums durch die Alkaliacetate 535.
- Fällung des Aluminiums durch die Alkaliformate 535.
- des Aluminiums durch die Alkalisulzinate 585.
- des Arsensäure, Beeinflussung durch Salze 291. 292
- des Arsensäure durch Kationen 290.
- des Bariums durch Kieselfluorwasserstoffsäure 587.
- des Bleis aus Bleiazetatlösung durch Zink 430
- des Bleis durch Schwefelsäure 587. 594.
- des Eisens als basisches Salz 535
- des Eisenoxys mit Zinkoxyd bei der Manganbestimmung nach Volhard 456. 457.
- des Kalziums durch Schwefelsäure 587.
- des Tellurs siehe Tellurfällung.
- doppelte, bei Manganbestimmungen 472.
- induzierte, der Molybdänsäure durch Wolframsäure 519
- induzierte, des Magnesiumhydroxyds bei der Fällung der phosphorsäuren Ammonmagnesia 527.
- induzierte, des Zinks durch Nickel 514.
- von Aluminiumhydroxyd durch fixe Alkalien, Ammoniak oder Schwefelammonium 591. 592
- von Ammoniak mit Platin bei der Nitratbestimmung 490.
- von Ammoniumphosphormolybdat 258.
- von anodischem Eiweiß durch mehrwertige Kationen 298.
- von Arsen aus Arsenklösungen durch Kupfer 258.
- von Bariumfluorid 302.
- von Barium, Beeinflussung durch Salze 292.
- von Blei aus Bleiverbindungen durch Zink oder Cadmium 258 254.
- von Blei durch Ammoniak, Kalilauge und Natronlauge 591
- von Bromwasserstoff, Jodwasserstoff und Chlorwasserstoff als Halogenanalog 865.
- von Chromhydroxyd durch Ammoniumazetat 300.
- von Chromhydroxyd durch fixe Alkalien, Ammoniak oder Schwefelammonium 591 592.
- von Eisenhydroxyd durch fixe Alkalien, Ammoniak oder Schwefelammonium 591 592.
- von Eiweiß, Beeinflussung durch Salze 292. 293.

Fällung von Ferrohydroxyd 804.

- von Formaldehyd mit wässrigen Pepsinlösungen 800.
- von Furfural siehe Furfuralfällung.
- von Gallussäure, Pyrogallol und Tannin mit Jodlösung 298
- von Gold als Goldpurpur 805.
- von Hydroxyden, Oxyden und basischen Salzen durch Alkalien, Ammoniak oder Wasser 590. 591. 592.
- von Kadmium durch Natronlauge 591
- von Kalziumfluorid 802.
- von Kalziumkarbonat 804.
- von kathodischem Eiweiß durch mehrwertige Anionen 298.
- von Kupfer aus Kupfersalzlösungen durch Eisen 252. 430.
- von Kupfer durch Alkalihydrat 590. 591. 592.
- von Kuprihydroxyd 805. 590—592.
- von Leuzin, Beeinflussung durch Salze 292.
- von Magnesiumverbindungen 802. 803.
- von Manganhydroxyd 804.
- von Manganverbindungen 804.
- von Merkursalzen (basisch) 805.
- von Metallen in Gegenwart von Mangan 471. 472.
- von Methylfurfural mit Phlorogluzin 217.
- von Nickel mit Diätylamidin 594
- von Nickelhydroxyd 803.
- von Platin aus Platinrückständen durch Aluminium 253.
- von Quecksilber aus Harn durch Kupfer oder Zink 253.
- von Rhodium aus Rhodiumsalzlösungen durch Zink 253.
- von Silber durch Ammoniak, Kalilauge und Natronlauge 591.
- von Strontium, Beeinflussung durch Salze 292
- von Titansäure durch Kaliumferrosulfid 259.
- Hemmung derselben durch Salzsäure 259.
- von Weinsäure mit Chlorkalzium 802.
- von Wismut durch Alkalihydrat 590.
- von Zink als Sulfid bei der Scheidung von Zink und Aluminium 594.
- von Zinkhydroxyd 804.
- von Zinn durch Eisen 585.
- wiederholte, bei der Manganscheidung von Eisen 498.
- wiederholte, zur Eliminierung der Verunreinigungen des Aluminiumhydroxydniederschlags 528. 529.
- Fällungsbegünstigung durch Mangan 471. 472.

Fällungshinderung bei Alkalihydratfällungen durch Verunreinigung mit organischen Stoffen 595.

- bei der Worm Müllerschen Probe 78.
- durch Ammoniak bei der Bestimmung des Nickels mit ammoniakalischem Zinkkalium 108.

Fällungshinderungen durch Ammoniak 108.

Fällungsinduktion durch die Kalziumoxalatfällung 526.

- durch Quecksilber 427.
- durch Zinn 522

Fällungsinduktionen durch Aluminiumhydroxyd 528. 529.

- durch Chrom 515.
- durch die Bariumsulfatfällung 526. 527.
- durch Eisen 498—495.

Fällungsreaktionen des Eiweiß durch Alkaloidreagentien 252

- des Eiweiß durch Esbache Reagens 252
- des Eiweiß durch Essigsäure 251.
- des Eiweiß durch Kochen 251.
- des Eiweiß durch Pikrinsäure 252.
- des Eiweiß durch Salpetersäure 251. 252
- induzierte, durch Blei 486.

Fällungsvermögen einwertiger Ionen gegenüber Kolloiden 290.

Fällungsvermögen zweiwertiger Ionen gegenüber Kolloiden 290

Fällungsverzögerungen durch Metalle, Oxyde und Salze 594—586.

— infolge Komplexbildung 592.

Farbbildung bei der Jodkatalyse des Wasserstoffperoxyds 265.

— der Sulfid-Nitroprussidnatriumreaktion durch Alkalihydrate 589.

Farbe, schwarze, Wirkung auf die Trockenzeit von Ölen 549

— weiße, Wirkung auf die Trockenzeit von Ölen 549.

Farbenänderung mit Nitrit beim Mineral-säure verlaufenden Reaktionen heterozyklischer und aromatischer Aldehyde mit Phenolen 562.

Farbenreaktion des Chlorwasserstoffs mit Phlorogluzin-Vanillin 570

— des Eugenols mit Phlorogluzinsalzsäure 570.

— des Phenols mit dem Fichtenholzspan 550.

— von aldehydhaltigen ätherischen Ölen mit Benzolsulfhydroxamsäure, alko-holischem Kaliumhydroxyd und Eisen-chlorid 483.

— von Bellier zur Erkennung des Arachis-öls 570. 571.

- Farbenreaktion von blausaurehaltigem Blut mit Wasserstoffperoxyd 545 546.
- von Cholesterin mit Eisenchlorid 482.
 - von Digitalin mit Eisenchlorid 482.
 - von Kodein mit arsensaurem Natrium 482.
 - von Kodein mit Eisenchlorid 482.
 - von Kodein mit Salpetersäure 482.
 - von Maisöl mit konzentrierter Schwefelsäure 576.
 - von Maisöl mit konzentrierter Schwefelsäure + Schwefelkohlenstoff 576.
 - von Saccharin und Resorzin in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure 572.
 - von Santonin mit Eisenchlorid 482.
 - von säurehaltigem Blut mit Wasserstoffperoxyd 545 546.
 - von schwefelammoniumhaltigem Blut mit Wasserstoffperoxyd 546.
 - von Skatol mit Eisenchlorid 482.
 - von Sulfdilösungen mit Nitroprussidnatrium 589.
 - von Thallinbase und Thiophen 571.
- Farbenreaktionen der Aldehyde verdorbener Fette und Öle mit Naphtoresorzin 229
- der Aldehyde verdorbener Fette und Öle mit Phloio-gluzin 228. 229.
 - der Aldehyde verdorbener Fette und Öle mit Resorzin 228 229.
 - der Aldehyde verdorbener Fette und Öle mit Sesamol 228. 229.
 - der Allylgruppe mit Phloio-gluzin-Salzsäure 570.
 - der Allylgruppe mit Pyrrol 570.
 - der Saponine mit konzentrierter Schwefelsäure 235.
 - der Saponine mit Lafons Reagens (alkoholhaltige Schwefelsäure und Eisenchlorid) 235.
 - der Saponine mit Meckes Reagens (Selenschwefelsäure) 235.
 - des Erweiss 92. 98. 233 234. 235.
 - in Gegenwart von konzentrierter Salzsäure von Formaldehyd mit Eiweiß und Nitrit 558 559
 - in Gegenwart von konzentrierter Salzsäure von Formaldehyd mit Naphtal 580
 - in Gegenwart von konzentrierter Salzsäure von Formaldehyd mit Phloro-gluzin 558.
 - in Gegenwart von konzentrierter Salzsäure von Formaldehyd mit Vanillin 555
 - in Gegenwart von konzentrierter Salzsäure von Formaldehyd mit Wasserstoffperoxyd und Milch 557. 558.
- Farbenreaktionen in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure von Apomorphin mit Formaldehyd 557.
- in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure von Benzaldehyd mit Alkaloiden und Glukosiden 560. 561.
 - in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure von Benzaldehyd mit Delphinin 561.
 - in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure von Benzaldehyd mit Digitalin 561.
 - in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure von Benzaldehyd mit Kodein 561.
 - in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure von Benzaldehyd mit Morphin 561
 - in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure von Benzaldehyd mit Pikrotoxin 561
 - in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure von Benzaldehyd mit Thebain 561
 - in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure von Benzaldehyd mit Veatrin 561.
 - in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure von Cholesterin mit Formaldehyd 555. 558.
 - in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure von Dehydromorphin mit Formaldehyd 555.
 - in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure von Gallussäure mit Formaldehyd 555.
 - in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure von Guajakol mit Formaldehyd 559
 - in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure von Hanföl mit Formaldehyd 555.
 - in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure von Indol mit Formaldehyd 555 559.
 - in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure von Karbazol mit Formaldehyd 555
 - in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure von Morphin mit Formaldehyd 555—557.
 - in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure von Phenolen mit Formaldehyd 555
 - in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure von Pilokarpin mit Formaldehyd 555. 557
 - in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure von Protein mit Formaldehyd 555. 558.

- Farbenreaktionen in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure von Salzsäure mit Formaldehyd 557.
- in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure von Sesamöl mit Formaldehyd 555
- mit Anilinsulfat und konzentrierter Schwefelsäure 578.
- mit dem Vanillinsalzsäureagens 561. 562
- mit peroxydhaltigem Aether 578
- mit konzentrierter Schwefelsäure allein 575. 576.
- von Alkaloiden mit dem Cerdioxyd-Schwefelsäureagens 519. 520
- von Alkaloiden mit Fröhdeschem Reagens 516. 517.
- von Alkaloiden mit Mandelschem Reagens 518. 519.
- von Alkaloiden mit Salpetersäure und Salzsäure 578.
- von Alkaloiden mit Salpetersäure und Schwefelsäure 578.
- von Alkaloiden und Glukosiden mit Eisenchlorid in saurer Lösung 482
- von belichteten Fetten und Ölen mit Naphtoresorzin 566. 567
- von belichteten Fetten und Ölen mit Oxyhydrochinon 566. 567.
- von belichteten Fetten und Ölen mit Phenolen 566. 567.
- von belichteten Fetten und Ölen mit Phloroglucin 566. 567
- von belichteten Fetten und Ölen mit Pyrogallol 566. 567.
- von belichteten Fetten und Ölen mit Resorzin 566. 567.
- von belichteten Fetten und Ölen mit Sesamöl 566. 567.
- von Furfurol 217—220. 225—234. 244 bis 248.
- von Furfurol mit Anilin 248.
- von Furfurol mit Anilinasetat 248
- von Furfurol mit Eiweiß (Tryptophan) 236.
- von Furfurol mit Gallensäure 225 226 229 244
- von Furfurol mit Harnstoff 247. 248.
- von Furfurol mit Kodein 230
- von Furfurol mit Morphin 230
- von Furfurol mit α -Naphthol 230. 233. 234. 248.
- von Furfurol mit Naphtoresorzin 217.
- von Furfurol mit Narkotin 229. 244. 245.
- von Furfurol mit Orsin 217—220. 231.
- von Furfurol mit Phloroglucin 217 bis 219.
- Farbenreaktionen von Furfurol mit Pikrotoxin 245.
- von Furfurol mit Piperin 245.
- von Furfurol mit Salzsäure 246
- von Furfurol mit Santonin 245.
- von Furfurol mit Sesamöl 226—229. 246 247.
- von Furfurol mit Sesamöl 228.
- von Furfurol mit Thymol 230 233.
- von Furfurol mit Tyrosin 245 246.
- von Furfurol mit Veratrin 229. 245.
- von δ -Methylfurfurol mit Cholesterin 225.
- von δ -Methylfurfurol mit Phytosterin 225
- von Ölen mit Phloroglucin-Salpetersäure 571
- von Ölen mit Resorzin-Salpetersäure 571.
- von Opiumalkaloiden mit arsensäurehaltiger Schwefelsäure 574.
- von ω -Oxymethylfurfurol 230—234 236—243 246 247.
- von ω -Oxymethylfurfurol mit Anilin 241.
- von ω -Oxymethylfurfurol mit Aceton 241.
- von ω -Oxymethylfurfurol mit Diphenylamin 230 232
- von ω -Oxymethylfurfurol mit Eiweiß 234
- von ω -Oxymethylfurfurol mit Kampfer 232
- von ω -Oxymethylfurfurol mit Menthol 232
- von ω -Oxymethylfurfurol mit α - und β -Naphthol 231—234.
- von ω -Oxymethylfurfurol mit Naphtoresorzin 232. 233
- von ω -Oxymethylfurfurol mit Orzin 231.
- von ω -Oxymethylfurfurol mit Phenol 231.
- von ω -Oxymethylfurfurol mit Phloroglucin 231.
- von ω -Oxymethylfurfurol mit Pyrogallol 231.
- von ω -Oxymethylfurfurol mit Resorzin 231. 232. 233—243
- von ω -Oxymethylfurfurol mit Sesamöl 241. 246 247.
- von ω -Oxymethylfurfurol mit Thymol 231—233.
- von Phenolen mit dem Vanillin-Salzsäureagens 561. 562. 568
- Farbenringe bei der Adamkiewiczchen Reaktion 563 564
- Farbnance und Expositionszeit beim Jodkaliumpapier 554.
- Farbstoffextrakte, amyalkoholische, für

- den spektroskopischen Pentosenachweis 218. 219.
- Farbstoffextrakte, atherische, für den spektroskopischen Pentose- und Glukuronsäurenachweis 224.
- Farbstoffoxydation durch Formaldehyd + Wasserstoffperoxyd 580 581
- Fäulnisbakterienwirkung auf Verdauungsprodukte 192
- Fäzesuntersuchung 559.
- Federsche Reaktion zum Nachweis von Wasserstoffperoxyd 287. 557.
- Fehlanalysen bei zu lange ausgedehnter Verbrennung 381.
- Fehlerkompensation bei der Bariumsulfatfällung durch Mitfällung von Kalziumsulfat und Bariumlöslichkeit 526.
- Fehlerquelle bei der Eisentitration durch Schmelzen titanhaltiger Erze im Nickeltiegel 514.
- bei der Permanganattitration des Mangans durch Mitfällung des Manganoxyduls 461. 468.
- — — Eliminierung derselben nach Deß 462 468.
- — — Eliminierung derselben nach Donath und Schöbfl 461. 462
- — — Eliminierung derselben nach W. M. Fischer 461
- bei der Trennung von Nickel und Zink durch die fällungsinduzierende Wirkung des Nickels 514
- der Nitratbestimmung durch Zink-Eisenreduktion bei Anwendung von Kahlauge 490.
- durch Mitfällung bei der Chrombestimmung als Oxyd in Gegenwart von Alkalisalz 515
- durch Reduktion des Bariumchromates bei der Bariumbestimmung 525.
- Fehlerquellen bei den älteren Methoden der organischen Elementaranalyse 398.
- bei der Baudouinschen Reaktion 246 247
- bei der fraktionierten Verbrennung mittels Kupferoxyd 400.
- beim Nachweis von Ozon in Luft mittels Jodkaliumstärkepapiers 554
- der Oxalsäureüberführung in Kalziumkarbonat und Titration mittels Permanganat bei der Aetzküpenkontrolle 583.
- des Denstedtverfahrens 358. 372. 378. 375. 376 381. 382.
- Fehlerquellenkompensation bei der Analyse von Düngemitteln 582.
- Fehlungsche Lösung 56. 58. 59. 65. 71. 74—89. 125 188. 141. 142 146 149. 152 156. 159. 162. 168 169. 170. 197. 218. 237. 288. 425 479. 480. 468.
- Fehlungsche Lösung als Indikator auf Furfural 218
- Lösung, Zuckerbestimmungen 58 59. 71. 74—89. 91. 139. 141.
- Fementative Prozesse siehe Fermente.
- Synthesen 200
- Fermente 1. 2. 3 102. 105. 113 168. 170—174. 185. 200. 242 254 388 389. 474 477 546. 553. 575 (siehe ferner unter Diastase, Invertase, accharifizierende Fermente usw.).
- anorganische 388. 389.
- Fermentgehalt des Honigs 242.
- Verlust der Fermente beim Erhitzen 242.
- Fermentkatalysen siehe Beschleunigung und Verzögerung durch Fermente.
- „Fermentreaktionen“ des Formaldehyds 388. 557 558. 580 581
- Ferriessenreduktion durch Zink aktiviert mittels Kupfersulfat 413 414
- durch Zink aktiviert mittels metallischem Silber 414
- durch Zink aktiviert mittels Platin 413.
- Ferrihydroxydbildung bei der Einwirkung von Säuren auf Metall 252.
- Ferrionenwirkung auf die Oxalsäurepermanganatreaktion 444.
- Ferrinitratwirkung auf die Veräusung organischer Substanzen 356.
- Ferroxydlöslichkeit in Mineralsäuren in Gegenwart von Jodwasserstoff 588
- Ferroxydwirkung auf die Kobaltoxalminnabildung 535.
- auf die Veräusung organischer Substanzen 356
- Ferrisalztitration mittels Thioisulfat 464.
- Ferrisalzwirkung auf die Chromatreduktion durch Zink 492.
- auf die Formaldehyd-Morphinreaktion 555
- auf die Permanganatreduktion durch Zink 492
- Ferrisulfatanwendung bei der Reichlichen Erweisreaktion 234.
- Ferrixyankaliumverfahren von Gantele zur Ermittlung von Traubenzucker 67.
- Ferrohydroxydfällung mittels Ammoniak 304.
- Ferrokarbonatwirkung auf die Brennbarkeit von Zucker 483.
- Ferrophosphoroxydation im Platintiegel 354
- Ferrosalzeinflussung durch Chlor 547.
- Ferrosalzbildung bei der Einwirkung von Säuren auf Metall 252.

- Ferrosalznachweis durch Alloxan in Gegenwart von Ammoniak 96.
 Ferrosalzoxydation durch Eisenprimäroxid 451 452.
 — Hemmung durch Chloride 313
 Ferrosalztitration nach Margueritte siehe Titration des Eisens mit Permanganat und Permanganattitration des Eisens in saurer Lösung.
 Ferrosalz-Wasserstoffperoxydreaktion 481.
 Ferrosalzwirkung auf das Guajak-Wasserstoffperoxydgemisch 478.
 — auf die Bläuung des Indigweißes durch Wasserstoffperoxyd siehe Ferrosalzwirkung auf die Wasserstoffperoxyd-Indigweißreaktion.
 — auf die Empfindlichkeit der Hämoglobin-Guajakreaktion 477.
 — auf die Wasserstoffperoxyd-Dextrosereaktion 480.
 — auf die Wasserstoffperoxyd-Indigo-reaktion 479—481.
 — auf die Wasserstoffperoxyd-Indigweißreaktion 480. 481
 Ferrosiliziumoxydation im Platintiegel 854.
 Ferrosulfataktivierung durch Kupfersulfat 419
 Ferrosulfat-Alkalisulfatverbindung 281.
 Ferrosulfat-Gallussäurereaktion 575.
 Ferrosulfatkatalyse, Beeinflussung durch Kupfersulfat 419.
 — der Wasserstoffperoxyd-Jodkaliumreaktion 419
 — der Wasserstoffperoxyd-Jodzinkreaktion 419
 Ferrosulfatoxydation 56.
 Ferrosulfatprobe auf Traubenzucker nach Marson 64.
 Ferrosulfat-Wasserstoffperoxydkomplex 481.
 Ferrosulfatwirkung auf das Wasserstoffperoxyd-Jodkaliumgemisch 419. 478 479
 — auf die Oxalaldehydoxydation 552.
 — auf die Oxydation des Indigos durch Chloralure 581.
 — auf Iridiumtetrachlorid 257
 Ferrotitanioxydation im Platintiegel 854
 Ferro- und Ferriulfatlösungen, ammoniakalische siehe Eisensulfatlösungen, ammoniakalische
 Ferrosyankalium, Anwendung zum Eiweißnachweis 252.
 — Anwendung zur Bestimmung von Ozon neben Chlor und Untersalpetersäure 347. 348.
 Ferrosyankaliumreaktion mit Chlor 348.
 — mit Ozon 348.
 Ferrosyankaliumreaktion mit Untersalpetersäure 348.
 Ferrosyankwasserstoffsäure als Fällungsmittel 252.
 Fette und Öle, Prüfung auf Reinheit 343.
 Fettsäureesterifizierung mit Alkoholen in Gegenwart von Säuren 520.
 — mit Alkoholen in Gegenwart von Thoriumoxyd 520.
 Fettsäureesterzersetzung mittels Thoriumoxyd 520.
 Fettsäurehydrierung, katalytische 501
 Fettsäuren, phosphorhaltige, im Gehirn 541.
 — phosphorhaltige, in der Leber 541.
 Fettsäurenveresterung siehe Fettsäureesterifizierung und Monokarbonsäurenveresterung.
 Fettsäureprüfung mit Furfurol 247
 Fettsäurespaltung, katalytische 512. 518.
 Fettsäurewirkung auf den Nachweis von Eddolpech mittels der Quecksilberbromidfällungsprobe 595
 Fettsäurebituminierung unter dem katalytischen Einfluß der Schieferstone 502.
 Feuerzeug von Döbereiner 2.
 Fichtenholzsäurereaktion auf Phenol 550.
 Fiebererzeugung durch Adrenalininjektion 295.
 — durch Kochsalzinjektion 295.
 Fiebermittel siehe Antipyretika.
 Fiesche Reaktion zur Unterscheidung von Natur- und Kunsthonig 238—243. 248.
 Fildescher Platinnachweis 250. 251
 Filterveraschung am Platindraht 351.
 — im Platinröhrchen 351.
 — im Platintiegel 351.
 Firnisbildende Wirkung des Ozons 487. 488
 Firnisfärbung durch Licht 548.
 Firnisse 13. 14 548.
 Fischersche Vorschrift für die Permanganattitration des Mangans 461.
 Fixierung von Mangan siehe Manganfixierung.
 Flammenprobe auf Methan 320 321
 — Genauigkeitsgrad derselben 321.
 Flavanon 59.
 Flavanthron 548
 Flavone und Flavonole in Glukosiden 104. 180
 Fleischaschenwirkung auf die Methyleneblaufärbung durch Zucker 474.
 Fleischgenußnachweis von Arnold 46.
 Flüssigefische Gallensäurereaktion 259.
 Fluorambionbildung aus Fluorkation 272.
 Fluoreszenz 48.
 Fluoreszenz bei der Adamkiewiczschen Eiweißreaktion 563.

- Fluoreszenz der alkoholischen Lösungen der aus Hexosen mit Naphtoresorzin erhaltenen Farbstoffe 282.
- des Digitalins in Lafons Reagens 285.
- in konzentrierter Schwefelsäure in der Flavonreihe 576.
- in konzentrierter Schwefelsäure in der Xanthonreihe 576.
- Fluoridwirkung auf die anodische Oxydation 270.
- auf die Milchsückervergärung 811.
- Fluorionen als Ursache der Fluoridhemmung der Milchsückervergärung 811.
- Fluorionenwirkung auf die Perjodatbildung bei der Elektrolyse von Jodaten 811 812.
- auf die Persulfatbildung bei der Elektrolyse von Sulfaten 811 812.
- Fluorionkomplexe mit Manganoxyd als Ursache der Verzögerung der Permanganat-Oxalsäurereaktion durch Fluorionen 448.
- Fluorkation, Wirkung desselben auf die anodische Oxydation 270 811 812.
- Fluorkationen als Ursache der Fluoridwirkung auf die elektrolytische Oxydation von Jodaten und Sulfaten 811 812.
- Fluorkationenreaktionsfähigkeit 272.
- Fluorinstrumwirkung auf die Oxalsäureoxydation 552.
- Flußsäure, Anwendung bei der Titanbestimmung 498.
- Anwendung zum Lösen von Mangansenen 458.
- Form des Quecksilbertropfens in Berührung mit Sauerstoff abgebenden Körpern 580 581.
- des Quecksilbertropfens in reduziertem Zustand 581.
- Formaldehyd als Modell für die Peroxydase 581.
- Formaldehyd-Apomorphinreaktion 557.
- Formaldehydbestimmung durch Reduktion von ammoniakalischen Silberlösung 807.
- Formaldehydbildung aus Methan 332 333.
- durch katalytische Spaltung des Methylalkohols 511.
- Formaldehyd-Cholesterinreaktion 558.
- Formaldehyd-Dimethylaminreaktion 556.
- Formaldehyd-Eisensalzreaktionen 555 556.
- Formaldehyd-Eiweiß-Nitrit-Salzsäurereaktion 558 559.
- Formaldehydfällung mit Peptonlösungen, Verhinderung durch Chlorid, Bromid, Jodid, Nitrit, Rhodanat, Formiat und Azetat des Natriums, sowie durch mono-, di-, trichloressigsäures, malonsäures, bernsteinsäures, weinsäures, zitronensäures, benzoesäures und salzylsäures Natrium 300.
- Formaldehyd-Gallussäurereaktion 555.
- Formaldehyd-Guaiakolreaktion 559.
- Formaldehyd-Henoinreaktion 572.
- Formaldehyd-Indolreaktion 559.
- Formaldehyd-Kaliumsulfatreaktion 555 556.
- Formaldehyd-Karbazolreaktion 553.
- Formaldehydkatalase 383.
- Formaldehydkondensation durch Basen mit 2,4-Diamidophenol (Amidol) 42.
- durch Basen mit Phenylhydrazin 41.
- durch Basen mit Phlorogluzin 41.
- Formaldehyd-Methylenblaureduktion in Gegenwart des Scharfingerschen Milchenzyms 338 339.
- in Gegenwart von Platin 338 339 397.
- Formaldehyd-Methylphenylhydrazinreaktion 556.
- Formaldehyd-Morphinreaktion 333 555 bis 557 572.
- Formaldehydnachweis 41 42 338 555 556 570.
- bei der Einwirkung von Ozon auf Methan 388.
- durch die Benzidinreaktion mit Wasserstoffperoxyd 388.
- durch die Guajakblauung mit Terpentinol 383.
- durch die Katalasereaktion mit Wasserstoffperoxyd 388.
- in Fleischsaft 42.
- in Milch 41.
- mit Morphin-Schwefelsäure 333.
- von Goldschmidt 570.
- Formaldehydoxydation durch Methylenblau siehe Formaldehyd-Methylenblaureduktion.
- Formaldehyd-Peptonreaktion 108.
- Formaldehydperoxyd 478 481.
- sekundäres 481.
- sekundäres, Wirkung auf Benzidin 481.
- sekundäres, Wirkung auf Guajak-tinktur 481.
- sekundäres, Wirkung auf Indigo 481.
- sekundäres, Wirkung auf Jodkalium-stärke 481.
- sekundäres, Wirkung auf p-Phenylen-diamin 481.
- Formaldehydperoxydase 338 557 558 580 581.

- Formaldehyd-Phenylhydrazinreaktion 556
- Formaldehyd-Phlorogluzinreaktion 556.
- Formaldehyd-Proteinreaktion 558.
- Formaldehydreaktion von Fehner 555
- Formaldehyd-Salicylsäurereaktion 557.
- Formaldehyd-Terpentinreaktion mit Guajakaktin 557.
- Formaldehyd-Tetrahydrochinolinreaktion 556
- Formaldehydumsetzung zu Methylalkohol und Ameisensäure 48.
- Formaldehydunterscheidung von Acetaldehyd 300.
- Formaldehyd-Vanillinreaktion 555.
- Formaldehyd-Wasserstoffperoxydreaktion 338 481. 557. 558.
- mit Benzidin 557.
- mit Milch 557. 558.
- Formaloxim als Indikator bei quantitativen Glukosebestimmungen nach Fehling 65.
- Formel der Zinkchloridaminverbindung 523. 524.
- des Acetophenonphenetids 524.
- des Phenethin-Zinkchlorids 524.
- für den Kaliumpermanganatverbrauch bei der Oxalsäure-Permanganatreaktion 440. 441
- für die Berechnung der Salpetersäuremenge aus dem bei der Reduktion nach Beckurts gefundenen Platinsalmiak 490.
- logarithmische, für den Kaliumpermanganatverbrauch bei der Reaktion mit überschüssiger Oxalsäure 441.
- von Ostwald für Autokatalysen 434. 549.
- von Ostwald für die Autokatalyse des Leinölröckprozesses 434.
- von Skrabal für die Wechselwirkung zwischen Manganoxyd, Oxalsäure und Permanganat 447.
- von Sneath 285.
- Formeln für die Permanganat-Oxalsäurereaktion 440—442 444. 445.
- konstitutive siehe Konstitutionsformeln.
- Formolit 560.
- Bildung 560
- Eigenschaften 560
- Formolitbildung, Anwendung zur Charakterisierung der Rohnaphta 560.
- Anwendung zur Prüfung der Kohlenwasserstoffe auf Reinheit 560.
- Anwendung zur Trennung gesättigter Kohlenwasserstoffe von den ungesättigten, cyclischen 560.
- Formolitzahl 560
- Formose 143.
- Fraktionierte Reduktion mittels Kupfer 510.
- Verbrennung 328—334. 342 400.
- Verbrennung mittels Kupferoxyd 400.
- Fremdstoffwirkung auf die Oxydation von Sulfidlösungen 464
- Fresenius-Babosches Verfahren zum Aufschluß von Leichenteilen 185.
- Fresenius-Neubauercher Apparat für den Phosphornachweis 544.
- Fresenius-Willscher Apparat 467.
- Frieman-Wolfsche Sicherheitslampe 321.
- Modifikation derselben von Hempel 321.
- Frohesches Reagens 516. 517.
- Fruchtzuckerbestimmung neben Traubenzucker im Invertzucker 287. 288.
- Fruchtzuckerdarstellung aus Rohrzucker 185.
- Fructoseabbau 51. 52. 286—289.
- Fructosebestimmung, indirekte, im Invertzucker siehe Fruchtzuckerbestimmung neben Traubenzucker im Invertzucker
- Fructosumwandlung in ein Furfurol-derivat 226. 237—243
- Fructosid des Milchsuckers siehe Raffinose.
- Fuchsin-schweflige Säure, Anwendung bei der Alkoholdifferenzierung 412.
- Fukose 180. 217.
- Fukosebestimmung 217.
- Fukoseberechnung aus dem Methylfurfurolphlorogluzid 217
- Fundulus heteroclitus 294
- Funk, elektrische 314. 315.
- Furanbildung aus Furfurol mittels Nickel 487
- Furanformel 507
- Furanreduktion katalytische, mittels Nickel 507.
- Furfuramid Sessambreaktion 247.
- Furfurol 211—219. 221 222 223. 225 bis 249 300
- Furfurol-Alkaloidproben 245.
- Furfurol-Anilinazetatreaktion 213. 214 248.
- Furfurol-Anilinreaktion 248.
- Furfurolbestimmung durch Barbitursäurefällung 215.
- durch p-Bromphenylhydrazinfällung 223.
- durch Hydrazin und gasvolumetrische Bestimmung des Hydrazinüberschusses 213
- durch Phenylhydrazinfällung 213.
- durch Phenylhydrazintitration 213.
- durch Phlorogluzinfällung 213. 214 215 223
- durch Pyrogallolfällung 215

- Furfural-Bisulfidreaktion 216.
 Furfuraldestillation 212. 214—216. 222. 228. 224.
 Furfuraldestillationsapparat siehe Furfuraldestillation.
 Furfurale 54. 55 167 (siehe auch Furfural).
 Furfuralsatzmittel bei Ausführung der Baudouinschen Reaktion 247.
 Furfuralfällung mit Barbitursäure 215.
 — mit p-Bromphenylhydrazin 228
 — mit Phenylhydrazin 212.
 — mit Phlorogluzin 213—215 228
 — mit Pyrogallol 215.
 Furfural-Glukosidproben 245.
 Furfural-Harnstoffreaktion 237 247 248.
 Furfuralhydrazon 213.
 Furfural-Kodenreaktion 230
 Furfural-kondensationen 211—220. 222 bis 248.
 Furfuralkörperbildung aus Eiweiß 226 231. 238. 234.
 — aus Fruktose 226. 230. 232. 237 bis 243.
 — aus Futtermitteln 222.
 — aus Galaktose 232
 — aus Glukose 226 230—238 235
 — aus Glukosiden 226. 231. 235.
 — aus Glykuronsäure 222—224 237.
 — aus Invertzucker 233—243.
 — aus Kohlenhydraten 211—235 237 bis 244
 — aus Mannose 232.
 — aus Pentosen 212—222.
 — aus Rohrzucker 225. 226. 227. 230. 231. 242—247.
 Furfural-Morphinreaktion 230.
 Furfuralnachweis 248
 — in Bismutwein 248.
 — in Spiritus 248
 — mit Anilin 248.
 — mit Anilinasetat 248
 — mit α -Naphthol 248.
 Furfural- α -Naphtholreaktion 230 231. 233 234 243
 Furfural-Naphtoresorinreaktion 217.
 Furfural-Narkotinreaktion 229. 244 245
 Furfural-Orzaminreaktion 217—220. 224
 Furfural-Phenylhydrazinreaktion 213.
 Furfuralphenylhydrazon 212. 213.
 Furfural-Phlorogluzin 213—215 228.
 — Bildungsformel aus den Komponenten 214.
 — Umrechnungsformel auf Furfural 213.
 — Umrechnungsformel auf Glukuronsäurereaktion 223.
 — Umrechnungsformel auf Pentosane 213.
 — Umrechnungsformel auf Pentose 213 215
- Furfural-Phlorogluzinreaktion 213. 214 215. 217—219 222. 223 230. 231.
 Furfural-Pikrotoximinreaktion 245
 Furfural-Piperiminreaktion 245.
 Furfural-Pyrogallolreaktion 215.
 Furfuralreaktion von Molisch-v. Udrinszky 77 241.
 Furfuralreaktionen 54. 55. 143. 211—249.
 Furfural-Resorcinreaktion 230 231.
 Furfural-Salzsäurereaktion 240.
 Furfural-Santoninreaktion 245.
 Furfural-Sesamolreaktion 226—229. 246. 247.
 Furfural-Sesamolreaktion 565
 Furfural-Thymolreaktion 230. 231. 238.
 Furfuraltitration mit Phenylhydrazin 213.
 Furfural-Tryptophanreaktion 226
 Furfural-Tyrosinreaktion 245. 246.
 Furfural-Verninreaktion 229. 245.
 Furfuralsetzung mittels Nickel 487.
 Futtermittelanalyse 168—171. 182. 183 222
- Galaktose 145—147. 179.
 — als Bestandteil von (Glukosiden) 179.
 — als Spaltprodukt der Cerebroside 196 197.
 Galaktosebestimmung zur Ermittlung der Cerebroside 197.
 Galaktosemethylphenylhydrazon 147
 Galaktosenachweis, spektroskopischer, in Raffinose und Stachyose nach Zerstörung der Fruktose 238
 β -Galaktosid des Rohrzuckers siehe Raffinose.
 Gallenfarbstoffnachweis im Harn 249 250.
 — nach Ehrlich 249.
 — nach Gmelin 250
 Gallenfarbstoffreduktion mittels Palladium in Gegenwart von Natriumphosphit 238.
 Gallensteinuntersuchung 432.
 Gallensäurereaktion von Pettenkofer 225 226. 229.
 — von v. Udrinszky 244.
 Galhsan 150. 155 156
 — Isomaltosenatur desselben 156
 Gallussäure-Ferrosulfatreaktion 575.
 Gallussäure-Formaldehydreaktion 555.
 Gallussäurenachweis 238.
 Gallussäurereaktion von Fickiger 259.
 Galtose 144
 Galvanische Elemente 531.
 Gammarus pulx de Geer 294.
 Gärung, alkoholische 81. 200 254
 Gärungsmethode der Zuckerbestimmung 81.
 Gärungsmilchsäure, Bildung aus Azetol 56.

- Gärungsprobe von Döbereiner 254.
 Gasanalyse nach Drehschmidt 315. 316.
 Gasanalytischer Universalapparat 316.
 Gasbatterien 581.
 Gasbindungsvermögen der Metalle der Platingruppe als Ursache von deren katalytischer Oxydationswirkung 847
 — der Metalle der Platingruppe als Ursache von deren katalytischer Reduktionswirkung 847.
 — der Metalle der Platingruppe als Ursache von deren katalytischer Spaltungswirkung 847.
 Gaslösung in Metallen 486.
 Gasometrisches Verfahren des Chlorkalkbestimmung 266.
 — Verfahren der Jodbestimmung 266.
 — Verfahren des jodometrischen Säurebestimmung 266.
 Gaspipette als Absorptionsgefäß für Wasserstoff 341.
 — für feste und flüssige Absorptionsmittel von Hempel 322.
 — tubulierte, von Hempel 539.
 Gefrierpunktniedrigung, Abweichungen bei Chloriden 287. 288
 Gegensätzliche Beeinflussung von Metallen und Zucker 483. 484.
 Gegensätzlichkeit der Wirkung von Anionen und Kationen der Neutralsalze auf die Hydroxyionen 289.
 — der Wirkung von Anionen und Kationen auf die Wasserstoffionen 289.
 — im Neutralsalzeinfluß der Chloride (und Nitrate) und Sulfate 287. 289. 308
 — in der Wirkung von Chloriden und Sulfaten auf die elektrolytische Dissoziation von Säuren und Basen 308.
 — in der Wirkung von Chloriden und Sulfaten auf die Jodstärkereaktion 308.
 — in der Wirkung von Chloriden und Sulfaten auf die von Säuren und Basen bewirkten Beschleunigungen 308
 Gegenwirkung verschiedener Ionen siehe auch Ionenantagonismus.
 — von Kaliumsalzen und Kalium-, Natrium-, Ammonium- und Magnesiumsalzen auf die Wirkung der Bac. anthracis-Protease 295.
 — von Strontiumsalzen auf die Kochsalzwirkung 295. 296.
 Gekoppelte Oxydations-Reduktionsreaktionen 338. 339 355 580.
 — Wirkung von Oxydosen und Reduktasen 580.
 Gelbildung des Kolchizins 260
 Genauigkeitsgrad der Flammenprobe auf Methan 321.
 Genauigkeitsnormen für die Schwefelbestimmung im Leuchtgas 325.
 Gentile-Stahlschmidt'sches Verfahren zur Ermittlung von Traubenzucker 67.
 Gerbstoffreaktion in Pflanzenzellen 479
 Gerbstoff-Vanillinsäurereaktion 562.
 Gerinnsel, isoelektrisches, siehe isoelektrisches Gerinnsel.
 Gerrards Lösung zur Traubenzuckerbestimmung 75
 Gesamtgehaltsbestimmung des Schwefels im Leuchtgas nach Drehschmidt 328
 Gesamtgeschwindigkeitskonstanten in der Snelthlagenschen Formel 285.
 Gesamtschwefelbestimmung in tierischen Geweben nach dem Claessonschen Verfahren 359.
 Gesamtstickstoffbestimmung in Düngemitteln mittels Zink-Nähen in saurer Lösung 492.
 — nach Bettel 415.
 Geschwindigkeit der Blaufärbung von Guajaktinktur mittels Quecksilber als Maß für den Grad der Verunreinigung 529.
 — der Vermischung von Permanganat und Manganosalz, Einfluß auf die Resultate der Manganbestimmung 463
 — der Zunahme der Wasserstoffzahl bei der katalytischen Hydrierung von Ölen und Fetten mittels Palladiumsol 343
 — des Rückgangs der Jodzahl bei der katalytischen Hydrierung von Ölen und Fetten mittels Palladiumsol 343.
 — von Zwischenreaktionen bei der Permanganat-Oxalsäurereaktion 442.
 Geschwindigkeitskonstante der Diazoesäurezersetzung 284—286.
 — der Esterifizierung 284. 286
 — der Permanganat-Oxalsäurereaktion 442. 444.
 — der Rohrzuckerinversion 106—108 111—115. 117—119. 146. 150. 283. 285.
 — der Rohrzuckerinversion und Ester-spaltung, Anwendung zur Identifizierung von Substanzen 115.
 — der Rohrzuckerinversion und Ester-spaltung, Anwendung zur Prüfung eines Stoffs auf Reinheit 115.
 Geschwindigkeitskonstanten der Diazotalkoholbildung und Spaltung 40.
 — der Esterbildung 23 24. 25. 26. 209. 210.
 — der Esterpaltung im allgemeinen 82. 107. 113. 114. 115 204
 — der Maltosehydrolyse 146.
 — der Methylazetatpaltung 107.

- Geschwindigkeitskonstanten der Oxal-
essigsäurephenylhydrazonspaltungen 257
- der Oxalsäurezeretzung mit konzen-
trierter Schwefelsäure 17
 - der Umlagerung des Hyoszyamins in
Atropin 34.
 - der Umsetzung des Diazoessigesters
mit Äthylalkohol 19. 20 21. 131
 - der Umsetzung des Diazoessigesters
mit Wasser 131.
 - der Wasserstoffperoxydzeretzung
durch Jodide 263—265.
- Geschwindigkeitswechsel bei der Per-
manganat-Oxalsäurereaktion 443. 445.
446
- Gewichtsanalytische Indigblaubestim-
mung 193
- Gewichtszunahme der Öle durch Sauer-
stoffaufnahme siehe Sauerstoffzahl.
- Gewichtszunahmen nach Bishops Ver-
fahren zur Prüfung der Öle bei halb-
trocknenden Ölen 439.
- nach Bishops Verfahren zur Prüfung
der Öle bei nicht trocknenden Ölen
439.
 - nach Bishops Verfahren zur Prüfung
der Öle bei trocknenden Ölen 439
- Glucosae Farbstoff 195.
- Giftingsänderung durch Beeinflussung der
periplasmatischen Kolloide 29. 30
- Giftingssteigerung von Chlorkalium
durch Chlornatriumspuren 294.
- Gipsausscheidung 587.
- Glaßmannsche Bestimmung des Trauben-
zuckers 69. 70.
- Glaswirkung auf die Zerstörung der
Malerfarben im Licht 548.
- Glaszylinder als Trager des Kontakt-
dichtes bei dem Apparat von Milch-
sack und Roth 863.
- Gleichgewicht bei der wechselseitigen
Umlagerung von Glukose, Fruktose
und Mannose 51.
- Gleichgewichte, falsche 181.
- Gleichgewichtsbeeinflussung bei Hydro-
genisationen mit reduziertem Kupfer
im eisernen Rohr durch Eisenspläne
419
- bei Hydrogenisationen mit reduziertem
Kupfer im kupfernen Rohr durch
Eisenspläne 419.
- Gleichgewichtsverschiebung bei der Man-
deläureintrinspaltung durch Alkalien
28.
- durch Reaktionsbeschleuniger 38
- Gleichnamige Ionen siehe Ionen, gleich-
namige
- Gleichung für das Anwachsen des Brenz-
traubensäurehydrazons 257.
- Gleichung für die Ausrechnung der
Wasserstoffionenkonzentration 257.
- Gleichungen für die Permanganat-Oxal-
säurereaktion von Ehrenfeld 441.
- für die Permanganat Oxalsäurereak-
tion von Harcourt undeson 440.
 - für die Permanganat Oxalsäurereak-
tion von Schlow 442 444. 445
 - für die Permanganat-Oxalsäurereak-
tion von Skrabal 446—449.
- Globulinexithinausflockung, Hemmung
derselben durch Neutralsalze 292.
- Globreaktion der Platinmetalle 324
- Glukokalkaloide 179.
- Glukose α , β , γ 32.
- Glukoseanwendung zum Nachweis von
Skatol und Indol 255.
- Glukosenachweis siehe Nachweis von
Traubenzucker.
- Glukosereaktion mit Resorzin-Salzsäure
243
- Glukoseumwandlung in ein Furfurol-
derivat 226 243.
- Glukosid-Furfurolproben 245.
- Glukosidspaltung durch Enzyme 179.
- durch Säuren 104 105. 178—181. 226.
- Glukuronsäure siehe Glykuronsäure.
- Glutaminbestimmung 182.
- Glutaminhydrolyse 182
- Glutaminsäure 182 184
- Glutaminsäuredarstellung 184. 202.
- d-Glutaminsäuresäuerung 202.
- Glykogenanalogie mit Stärke 171 172
- Glykogenbestimmung 173—176
- Glykogenbildung 200.
- Glykogeneigenschaften 171.
- Glykogenfällung durch Alkohol 175.
- durch Essigsäure 175.
- Glykogenreingewinnung 174. 175.
- Glykogenspaltung durch Blut in vitro 172.
- durch Blut in vivo 172
 - durch Diastasen 171 172
 - durch Milchsäure 172
 - durch Phosphorsäure 174. 175.
 - durch Salzsäure 174—176
 - durch Säuren 104. 172—176.
 - durch Schwefelsäure 174. 176.
 - durch Zitronensäure 172
- Glykokoll 184. 185. 201 202.
- Glykokolldarstellung 184. 201. 202
- Glykokollisolierung 201 202.
- Glykokollsäureester 20. 129. 180.
- Glykolsäureesterbildung durch Um-
setzung von Diazoessigester mit Was-
ser 20
- Glykoseurie, alimentäre 74.
- bei depressiven Gehirnkrankungen
77.
 - Erzeugung durch Injektion von Phos-

- phorsäure, Milchsäure und Salzsäure in den Magen 178
 Glykosurie, Erzeugung durch Kochsalzinjektionen, Hemmung derselben durch Kalziumsalze 295
 Glykoxyamidin 81.
 Glykoxyamin 81.
 Glykuronsäurebestimmung 222—224
 Glykuronsäurebildung aus Euxanthinsäure 180
 — aus Glukose 74.
 — aus Maltose 53
 — aus Saccharose 58
 — im Organismus 74.
 Glykuronsäurelaktone 223.
 — Berechnung aus dem Furfurolphloio-gluzid 223.
 Glykuronsäurenachweis 73. 74. 219. 220. 224.
 Glykuronsäure-Naphtolresorzinreaktion 224.
 Glykuronsäuren, geparte 73. 74. 81. 104. 180. 181. 220. 221
 Glykuronsäurephenylhydrazon 73.
 Glykuronsäureumwandlung in Furfurol 222—224. 237.
 Glykuronsäureverhalten 223.
 Glykuronsäurewirkung auf Nylanders Reagens 73.
 — auf Phenylhydrazin 73
 Glyoxalsäure 562. 564. 565
 — als Triagerin der Adamkiewiczsehen Eiweißreaktion 564.
 Glyoxalsäurenachweis 564. 565.
 Glyoxalsäure-Thymolreaktion 565.
 Glycerin als Konservierungsmittel für Harn 74.
 Glycerinabspaltung bei der Leinöl-Schwefelsäurereaktion 576.
 Glycerinbestimmung 590.
 Glycerin-Kupferoxydnatron als Reagens auf Zucker 74.
 Glycerinnachweis 590
 Glycerinwirkung auf das Jodkalium-Bromsäuregemisch 590.
 — Anwendung für Nachweis und Bestimmung des Glycerins 590
 — auf Dextrin 166.
 — auf die Alkalihydratfällung des Bleis 591
 — auf die Alkalihydratfällung des Kupfers 591
 — auf die Alkalihydratfällung des Wisnits 590.
 — auf die Ammoniakfällung des Bleis 591.
 — auf die Azidität der Boisäure 585.
 — auf die Reduktion alkalischer Quecksilberlösungen 68
 — auf Fällungsreaktionen 590—592.
 Glycerinwirkung auf Maltose 166.
 — auf Milchzucker 166.
 — auf Raffinose 166
 — auf Rohrzucker 166
 — auf Stärke 166
 — auf Zellulose 177
 Glyzeophosphorsäure 196
 Gmelinsche Gallenfarbstoffreaktion 250.
 Goldchlorid-Polyphenolreaktion, Beeinflussung derselben durch Sublimat 420.
 Goldpurpurbildung 258. 305.
 Goldreagensreduktion 586.
 Goldreagens von Agostini 66. 586.
 Goldschmidtscher Formaldehydnachweis 570
 Goldwirkung auf die Guajaktinktur 580.
 — auf die Löslichkeit von Platin-Silberlegierungen in Salpetersäure 387. 388
 Gold-Zinnmetallpaar, Anwendung zur Auffindung von Quecksilberspuren 522
 Gold-Zinnchlorurreaktion 258. 305.
 Gold-Zinnmetallpaar, Anwendung zur Auffindung von Quecksilberspuren 522.
 Granuliertes Zink siehe Zink, granuliertes.
 Graphitbildung bei der organischen Elementaranalyse 381
 Graphitverbrennung 351. 352. 493
 — im Platintiegel 351. 352
 — im Platintiegel, Beschleunigung durch Silberpulver 352.
 Graues Zinn 583.
 Grenze der Esterifikation 208
 Grenzfälle der Katalyse siehe Auslösungen
 Grenzkohlenwasserstoffbildung bei der Fettsäurespaltung 512.
 Griesche Nitritnachweismethode 297.
 Groussometer 319
 Groussches Verfahren 485. 486
 Grubengas siehe Methan und schlagende Wetter
 Gruber-Durham-Vidalsches Agglutinationsphänomen 301.
 Gruber-Durham-Vidalsches Agglutinationsphänomen, Bedeutung desselben für die Typhusdiagnose 301
 Grundpigmentwirkung auf die Trockensubstanz des Leinöls 437.
 Gütnfärbung der Flamme durch Boisäureäther 596.
 — der Wasserstoffflamme bei der Phosphorprobe von Dussard 541. 542.
 Guajakblaufärbung siehe Guajakentbläuung und Guajakblauerstörung.
 Guajakbläuung beim Zerfall des Chromsäure Oxalsäurekomplexes 583.
 — durch das Formaldehyd-Wasserstoffperoxydgemisch 338. 481.
 — durch Aluminium 580.
 — durch Blei 580.

Guajakbläuung durch Eisen 580

- durch Gold 580.
- durch Kupfer 580.
- durch Metalle 528—530
- durch Ozon 478.
- durch Platin 580.
- durch Quecksilber 529. 580.
- durch Silber 580.

Guajakentbläuung durch verunreinigtes Quecksilber 529.

Guajakblauzerstörung durch weitergehende Oxydation bei Katalysatorüberschuß 475. 481

Guajak Kupferreaktion 101. 402—408. Guajak-Kuprisalzreaktion auf Blausäure 402—408

- auf Blausäure, Theorie 407.
- auf Blausäure, Vieldeutigkeit derselben 408—405
- auf Blausäure, Vorschriften 402—408.

Guajakol-Formaldehydreaktion 559.

Guajakol-Kuprisalzreaktion auf Blausäure 408

Guajakoloxydation mittels Lakkase, Beeinflussung derselben durch Sublimat 420.

Guajakonsäure, Anwendung für den Blausäurenachweis 404. 406

— Anwendung für den Zynnschweis 406 407.

Guajakonsäureüberschuß, Wirkung auf die Empfindlichkeit der Guajakreaktion der Ferrosalze 476.

— Wirkung auf die Empfindlichkeit der Guajakreaktion des Hämoglobins 476

Guajakoxydation mit Formaldehyd und Terpentinöl 557.

Guajak-Peroxydase-reaktion 578.

Guajak-Quecksilbersalzreagens zur Differenzierung von Alkaloiden und glukosidischen Bitterstoffen 100.

Guajakreaktion auf Blut 102. 478—478.

Guajakaponine 385

Guaninzusatz zur Fehlingschen Lösung 85

Gugnetgrün 548.

Gummiarabikum als Schutzkolloid 387. 388

Gummireaktion mit Oxizin und Salzsäure 145

Gunningsche Azetonprobe 45.

Günzburgs Reagens 124. 570.

Gutzsche'sche Arsenprobe 550.

Guyard'sches Verfahren der Manganbestimmung 468.

Hämase siehe Katalase

Hamatinwirkung auf das Wachstum von Cholera- und Vibrio-Metschnikoffkulturen 478.

Hamatinwirkung auf die Guajakfärbung 478

Hämulinwirkung auf die Guajakfärbung 478.

Hämoglobin 265 460 478. 476. 477.

— als Sauerstoffverbindungen 478. 476. 477.

Hämoglobin-Kohlenoxydverbindung 460

Hämoglobinnachweis neben Ferrosalzen 476.

Hämoglobinwirkung auf die Guajakfärbung 478 476 477.

— auf Guajakonsäure 476.

— auf Zucker 478.

Haftdrucktheorie von Traube 7 484.

Hager'sche Lösung zur Ermittlung von Traubenzucker 69.

Halbkatalysen siehe Induktionen.

Halogenabsorption beim Drenstedtverfahren 366. 367.

Halogenabsorptionen und Halogenübertragungen mittels Eisen 486. 488.

Halogenalkyl als Zwischenprodukt der Esterbildung 199

Halogenanionbildung aus Halogenkationen 272.

Halogenatbildung aus unterhalogenen Säuren 273 281. 282.

Halogenbestimmung als Halogensilber 360 365

— in organischen Körpern 358—360 380.

— in organischen Substanzen mittels Platin 358—360.

— mittels der kalorimetrischen Bombe 364. 365

Halogenbildung bei der Halogenkationen-Halogenanionenreaktion 272

Halogenesterbildung bei der Diazoessigesterzersetzung mittels Salzsäure in Gegenwart von Chloriden 310.

Halogenend-Permanganatreaktionen 587.

Halogenierung organischer Körper im Licht 549

Halogenkation als Zwischenprodukt 269 bis 272

Halogenkationenbildung bei der Aktivierung der Halogene 269

— bei der Dissoziation der unterhalogenen Säuren 271 272

Halogenkationen-Halogenanionenreaktion 272.

Halogensilberfällung 300. 365.

Halogen-unterhalogenige Sauerreaktion 272.

Halogenvergiftung des Nickels 509.

Halogenwasserstoffaddition an Alkylen 210.

Halogenwasserstoffbindung durch Ammoniak 360.

Halogenwirkung, intramolekulare, auf die Autorazemisation optisch aktiver Ammoniumsalze 267.

— auf die Umwandlung der dynamischen Isomeren des flüchtigen Schwefels 547

— auf Guajakaktinktur 474.

Haloidanhydrid der Säure als Zwischenprodukt der Esterbildung 199.

Halbbarkeit der Fehlingschen Lösung 75.

— des Biers, Beeinflussung durch Magnesiumsalze 309

— des Biers, Beeinflussung durch Salze des Brauwassers 309

Hardysche Regel 29 293 303.

Harnweißnachweis siehe Eiweißnachweis.

Harnfällung mittels Bleiazetat 66 194

Harnfarbstoffe 72 77 195.

Harnkonservierung mittels Glycerin 74

Harnstoffbestimmung 589. 590.

Harnstoffbildung aus Harnsäure durch Kupferoxydammoniak 94.

Harnstoff-Furfuroreaktion 237.

Harnstoffhydrolyse 43

Harnstoffnachweis 247 248 589.

Harnstoffwirkung auf die Reduktion ammoniakalischer Silberlösung durch Protoplasma 70.

Harnverdünung, Wirkung auf die Reduktionsgeschwindigkeit des Traubenzuckers bei verschiedenen Reduktionsproben 586

Harnzuckernachweis siehe Nachweis von Zucker im Harn

Hartthrocken des Aufstrichs als Kriterium für das erreichte Gewichtsmaximum bei der Prüfung der Trocknungsfähigkeit der Öle 488.

Harzbestimmung in Seife 200. 201.

Harzölwirkung auf die Sauerstoffzahl von Leinölfirnissen 434 435.

Hefepreßsaft siehe Zymase.

Hehnerscher Formaldehydnachweis 555

Heusche Lösnng als Reagens für Traubenzucker 74.

Heletscher Pilokarpinnachweis 101

Helioechtfarbstoffe 548.

Hellersche Blutprobe 49.

Hempinsäureesterifizierung 205

Hempinsäureumwandlung in Methyl-norhempinsäure 205. 206.

Hemizellulosen siehe Pentosane.

Hemmung der Abscheidung des Quecksilbers durch Zink und Kupfer in Gegenwart von Jodiden 276

— der Äthylensreduktion mittels Platin und Wasserstoff durch Kohlenoxyd 843. 844.

— der Alkalihydratfällung des Kupfers

durch Verunreinigung mit organischen Stoffen 595.

Hemmung der Alkalptonreaktion des Harns durch Ammoniak und Salze 309.

— der alkoholischen Gärung durch Säuren 254

— der Allotropisierung des Zinns durch Antimon 533

— der Allotropisierung des Zinns durch Blei 533

— der Allotropisierung des Zinns durch Kadmium 533.

— der Allotropisierung des Zinns durch Kupfer 533.

— der Allotropisierung des Zinns durch Silber 533

— der Allotropisierung des Zinns durch Wismut 533

— der Allotropisierung des Zinns durch Zink 533.

— der Aluminiumfällung mittels Alkaliformiten, Azetaten und Sukzinaten durch Chlormsalze 535.

— der Ammoniakfällung des Aluminiums durch Verunreinigung mit organischen Stoffen 595.

— der Autorazemisierung von optisch aktiven Ammoniumsalzen durch Fluorionen 266. 267.

— der Autorazemisierung von optisch aktiven Ammoniumsalzen durch Nitrat 268.

— der Bariumfluorid- und Kalziumfluoridfällung durch Ammoniumsalze 302.

— der Baudouinschen Reaktion durch Ranziditätsprodukte 227.

— der Bildung der untertrihalogenigen Säure durch Hydroxylonen 278.

— der Bildung des Schwefelsäuredimethyläthers durch Wasser 15.

— der Bildung von Schwefelarsenverbindungen durch Magnesiumchlorid 309.

— der Bildung von Zinkproteinverbindungen durch Neutralsalze 295

— der Bleiausfällung durch Glycerin 591

— der Borsäureätherbildung durch Phosphorsäure 596.

— der Borsäureätherbildung durch Weinsäure 596.

— der Chlorentwicklung durch Mangano-salze bei der Permanganatfällung des Eisens in salzsaurer Lösung 450 451. 452.

— der Chlorentwicklung durch Mangano-salze bei der Permanganatfällung von Molybden, Uran, Vanadin- und Zinnverbindungen 455. 456.

- Hemmung der Chlorsäure-Feirosulfatreaktion durch Alkalisulfate 281.
- der Chlorsäurestoffbildung durch Chlor 547.
 - der Chromatfällung des Strontiums durch Kaliumazetat und Kaliumdichromat 292.
 - der Diastasewirkung durch Alkalien 164.
 - der Diastasewirkung durch höhere Säurekonzentration 164.
 - der Diazoessigsäureersetzung in alkoholischer Lösung durch Wasser 18—23. 181.
 - der Eisenchlorid-Salzsäurereaktion durch Alkalien 102. 108.
 - der Eisenchlorid-Salzsäurereaktion durch Salzsäure 102.
 - der Eisensalzkatalyse der Wasserstoffperoxyd-Jodkaliumreaktion durch organische Substanzen 479.
 - der Eisensalzkatalyse der Wasserstoffperoxyd-Jodkaliumreaktion durch Säuren 250. 479.
 - der Eisensalzkatalyse der Wasserstoffperoxyd-Jodwasserstoffreaktion durch Schwefelsäure 250.
 - der Erdalkalifällung mittels Schwefelammonium durch Chlorammonium 808.
 - der Esterbildung durch Wasser 28. 24. 25. 26. 208.
 - der Esterreduktion durch die antikatalytische Wirkung von Palladiumträgern 538.
 - der Fällung von Hydroxyden, Oxyden und basischen Salzen 590. 591.
 - der Farbenreaktionen auf Sesamöl durch peroxydhaltigen Aether 579.
 - der Ferrosalz-Guajakreaktion durch Zitronensäure 477. 479.
 - der Ferrosalzoxydation durch Chloride 812.
 - der Ferrosalzwirkung auf das Terpentinöl-Guajakgemisch 475.
 - der Ferrosulfatkatalyse der Wasserstoffperoxyd-Jodkalium- und Jodzinkreaktion 419.
 - der Ferrosulfatkatalyse der Wasserstoffperoxyd-Jodkalium- und Jodzinkreaktion, Aufhebung der Hemmung bei Anwendung von Kupfersulfat 419.
 - der Fehdschen Platinnachweismethode mittels Jodkalium durch Platingifte (Schwefelwasserstoff, Natriumsulfid, unterchlorigsaures Natron, schweflige Säure und Sublimat) 251.
 - der Fluoridwirkung auf die Milchsäurevergärung durch Eiweißstoffe 811.
 - der Formaldehydfällung mittels Peptonlösungen durch Neutralsalze und schwach basische Salze 800.
 - Hemmung der Formaldehyd-Peptonreaktion durch Alkalien 103.
 - der fraktionierten Verbrennung mittels Palladium durch Spuren Salzsäure 380.
 - der Gallussäure-Feirosulfatreaktion durch Mineralsäuren 575.
 - der Globulinleimhautausflockung durch Neutralsalze 292.
 - der Goldpurpurbildung durch Kochsalz und Natriumsulfat 305.
 - der Grünfärbung der Wasserstoffflamme bei der Phosphorprobe von Dussard durch Aether 542.
 - der Grünfärbung der Wasserstoffflamme bei der Phosphorprobe von Dussard durch Alkohol 542.
 - der Grünfärbung der Wasserstoffflamme bei der Phosphorprobe von Dussard durch Antimon 541. 542.
 - der Grünfärbung der Wasserstoffflamme bei der Phosphorprobe von Dussard durch Eisenik 542.
 - der Grünfärbung der Wasserstoffflamme bei der Phosphorprobe von Dussard durch Magen- und Darminhalt 542.
 - der Grünfärbung der Wasserstoffflamme bei der Phosphorprobe von Dussard durch Proteinderivate 542.
 - der Grünfärbung der Wasserstoffflamme bei der Phosphorprobe von Dussard durch Schleim 542.
 - der Grünfärbung der Wasserstoffflamme bei der Phosphorprobe von Dussard durch Schwefelwasserstoff 542.
 - der Guajakbläuung durch metallische Verunreinigungen des Quecksilbers 529.
 - der Guajakkupferreaktion auf Blausäure durch Schwefelwasserstoff 408.
 - der Guajak-Terpentinölreaktion der Eisensalze durch Zitronensäure 476. 477.
 - der Halogenatbildung durch Halogenen 273.
 - der Hydrosolbildung gefällter Substanzen durch Salzlosungen 300.
 - der Hydroxytionen durch die Bariumionen 291.
 - der Inversion durch Alkohol 137.
 - der Jodionenkatalyse des Wasserstoffperoxyds durch Alkalien 108. 265.
 - der Jodstärkebildung durch Albumin 588. 589.
 - der Jodstärkereaktion durch Quecksilberdämpfe 546. 547.

Hemmung der Jodstärkereaktion durch stickstoffhaltige organische Substanzen 308.

— der Jodstärkereaktion durch Sulfate 308.

— der Kalziumkarbonatfällung durch Ammoniumsalze 304.

— der Katalasewirkung durch Zyanwasserstoff 545. 546.

— der Koagulation verdünnter Zinksulfatlösungen durch Alkalisalze 291.

— der Kobaltoaluminatbildung durch Ferroxyd 585

— der Kobaltoaluminatbildung durch Kalziumoxyd 585

— der durch Kochsalzinjektion erzeugten Glykosurie durch Kalziumsalze 295.

— der Kohlenoxydoxydation durch Kohlenäure 318.

— der Kolchizinreaktion durch organische Säuren 574.

— der Kupferhydroxydfällung durch Glycerin 591.

— der Kupfermittfällung mit Kadmium durch Natriumtartrat 595

— der Kupferoxydation durch Zucker 488. 484.

— der Kupferoxydulabscheidung aus Fehlingscher Lösung in schwach zuckerhaltigen Harnen durch Harnfarbetroff 77.

— der Kupferoxydulabscheidung aus Fehlingscher Lösung in schwach zuckerhaltigen Harnen durch Kreatinin 77

— der Kupferoxydulabscheidung aus Fehlingscher Lösung in schwach zuckerhaltigen Harnen durch Oxalsäure 77.

— der Kupferoxydulabscheidung bei der Worm-Müllerschen Probe 78.

— der Kuprihydroxydfällung mittels Alkalien durch Alkalinitrate 805

— der Leberfermentwirkung durch Säuren 178. 174

— der Lezithinfällung mittels Salzsäure durch Neutralsalze 292.

— der Lösung des Zinks in Schwefelsäure durch Aluminumsulfat 587.

— der Lösung des Zinks in Schwefelsäure durch Kaliumsulfat 587.

— der Lösung des Zinks in Schwefelsäure durch Natriumsulfat 587

— der Lösung von Legierungen des Zinns mit Kupfer, Blei oder Wismut in Salpetersäure durch Stannhydrat 587.

— der Lösung von Zinn in nichtoxydierenden Säuren durch Legierung mit einem edlen Metall 587.

— der Magnesiumfällung durch Ammoniumoxalat 308.

Hemmung der Magnesiumhydroxydfällung durch Ammoniumsalze 302 303. 318

— der Mandelsäurenitrilbildung und Zersetzung durch Wasserstoffionen 28.

— der vollständigen Manganoxydation durch Salzbildung des Mangansuperoxyds mit Manganoxydul 457

— der Mangansuperoxydfällung durch Eisenoxyd 584.

— der Marshschen Probe durch Quecksilbersalze 542

— der Marshschen Probe durch Selen-dioxyd 542.

— der Methylenblaufärbung siehe der Methylenblau-reduktion.

— der Methylenblau-reduktion des Invertzuckers durch Ammoniumsalze 61. 309. 310.

— der Methylenblau-reduktion durch Zucker im queckmilchhaltigen Harn 536

— der Methylviolettprobe auf freie Salzsäure durch gereinigtes Eiweiß, Peptone, Amidosäuren und Phosphate 124

— der Milchsäure-Ammoniakreaktion durch Ammoniumsalze 310

— der Milchsäurevergärung durch Fluoride 311.

— der Nitrat-reduktion durch Alkalien 414

— der Nylanderschen Reaktion durch Quecksilber im Harn 78 385. 535. 536

— der Nylanderschen Reaktion im ammoniakalischen Harn 72.

— der Oxalsäureoxydation durch Hydrochloren 553.

— der Oxalsäureoxydation durch Manganbenzoesat 553.

— der Oxalsäureoxydation durch Morpholin 553

— der Oxalsäureoxydation durch Nitrobenzol 553.

— der Oxalsäureoxydation durch Phenol 553.

— der Oxalsäureoxydation durch Resorcin 553

— der Oxalsäureoxydation durch Vanadinsäure 553.

— der Oxalsäurezersetzung mittels konzentrierter Schwefelsäure durch Sulfate 18

— der Oxalsäurezersetzung mittels konzentrierter Schwefelsäure durch Wasser 14 18

— der Oxydation des dreiwertigen Arsens durch Wasserstoffionen 29.

— der Oxydation des Kohlenstoffs im Eisen durch Bildung eines Oxydüber-

- zugs bei direkter Verbrennung im Sauerstoffstrom 485
- Hemmung der Oxydation des Phosphors durch Sauerstoff 588.
- der Oxydation von Phosphor und Phosphorwasserstoff 14 588—545.
 - der Oxydation von sauren Arsenolösungen bei deren Permanganattitration durch Manganlösungen 582 588.
 - der Ozonbildung durch Chlor 547.
 - der Permanganat-Oxalsäurereaktion durch überschüssige Oxalsäure 443. 444.
 - der pflanzlichen Entwicklung durch ein Mangan-Aluminiumgemisch 469.
 - der Parathyroid- und Ammoniumkennne durch Kalzium- und Strontiumsalze 295.
 - der Phosphormolybdatfällung durch Sulfate 802.
 - der Phosphoroxydation durch Alkohol 589. 542 544
 - der Phosphoroxydation durch Gase 588—545
 - der Phosphoroxydation durch Stoffe mit mehrfacher Bindung 589
 - der Phosphorsulfefällungen durch Eisen 584. 585.
 - der Phosphorsäure-Molybdenanfällung durch Titansäure 584. 535.
 - der Phosphorsäurereduktion durch Natriumsalze 542
 - der Platinwirkung durch Aethylen 537. 538.
 - der Platinwirkung durch Blausäure 537. 538
 - der Platinwirkung durch Gase 7. 814 587. 588
 - der Platinwirkung durch Kohlenoxyd 537. 588.
 - der Platinwirkung durch Schwefelwasserstoff 7. 537. 588.
 - der Plattenveränderung durch Licht und Wasserstoffperoxyd mittels Quecksilberchloriddämpfen 532
 - der Quecksilberanfällung durch Ameisensäure 588.
 - der Quecksilberanfällung durch Zitronensäure 598.
 - der Quecksilberdeponierung in der Leber durch Jodkalium 276
 - der Reduktion von Soldanis Reagens durch Ammonsalze 61.
 - der Rhodanisenreaktion durch Chlorkalzium 809.
 - der Sauerstoffabsorption des Phosphors durch Aethan 539
 - der Sauerstoffabsorption des Phosphors durch Aether 539.
 - der Sauerstoffabsorption des Phosphors durch ätherische Öle 539.
 - Hemmung der Sauerstoffabsorption des Phosphors durch Aethylen 538 539.
 - der Sauerstoffabsorption des Phosphors durch Alkohol 589.
 - der Sauerstoffabsorption des Phosphors durch Ammoniak 539.
 - der Sauerstoffabsorption des Phosphors durch Azetylen 539.
 - der Sauerstoffabsorption des Phosphors durch Benzol 539.
 - der Sauerstoffabsorption des Phosphors durch Brom 539.
 - der Sauerstoffabsorption des Phosphors durch Chlor 539
 - der Sauerstoffabsorption des Phosphors durch Eupion 589
 - der Sauerstoffabsorption des Phosphors durch Jod 539.
 - der Sauerstoffabsorption des Phosphors durch Kresot 539 540.
 - der Sauerstoffabsorption des Phosphors durch Methan 538 539.
 - der Sauerstoffabsorption des Phosphors durch Naphta 589.
 - der Sauerstoffabsorption des Phosphors durch Petroleum 539.
 - der Sauerstoffabsorption des Phosphors durch Phenol 539.
 - der Sauerstoffabsorption des Phosphors durch Phosphorwasserstoff 539.
 - der Sauerstoffabsorption des Phosphors durch Sauerstoff 539.
 - der Sauerstoffabsorption des Phosphors durch Schwefelkohlenstoff 539.
 - der Sauerstoffabsorption des Phosphors durch Schwefelwasserstoff 539. 540.
 - der Sauerstoffabsorption des Phosphors durch schweflige Säure 539.
 - der Sauerstoffabsorption des Phosphors durch Stickstoffdioxid 539.
 - der Sauerstoffabsorption des Phosphors durch Teer 539.
 - der Sauerstoffabsorption des Phosphors durch Terpentinol 539. 540
 - der Schwefelammoniumfällung des Aluminiums durch Alkalitartrat oder Weinsäure 595.
 - der Schwefelammoniumfällung des Chroms durch Alkalitartrat oder Weinsäure 595.
 - der Schwefelsäurezersezung mittels Quecksilber durch Wasser 14
 - der SnCl_4 -Zersetzung durch Chlorammonium 811
 - der SnCl_4 -Zersetzung durch Weinsäure 811.
 - der α -Stannsalzzersezung durch freie Weinsäure 593
 - der Stickstoffentwicklung bei der

- Einwirkung von Neutialsalz auf das Diazoessigester-Säuregemisch 310.
- Hemmung der Strontiumfällung durch Kaliumazetat und Dichromat 312
- der Strontiumsulfatausfällung durch Chlorkalzium 292
 - der Sulfid-Nitoprussidnatriumreaktion durch Alkalihydrate 589.
 - der Sulfitoxydation durch Mannit bei der Schwefligsauretitration in bikarbonathaltiger Lösung 276.
 - der Sulfitoxydation durch Zucker 484.
 - der Transsudat- und Exsudatbildung durch Kaliumsalze 295.
 - der Trypsinverdauung durch Sulfate und Phosphate des Kaliums und Natriums 811.
 - der völligen Kohlenstoffverbrennung durch Phosphorsäure 375
 - der Weinsäurefällung mittels Chlorkalzium durch Ammoniumsalze 302
 - der Weinsteinausscheidung durch Zucker 590.
 - der Wismutausfällung durch Glycerin 590.
 - der Wismutausfällung durch Zucker 590.
 - der Zersetzung der v. Hübischen Lösung durch konzentrierte Salzsäure 425.
 - der Zersetzung von Traubenzucker, Maltose und Dextrin durch Weinsäure 170.
 - der Zinksulfidlösung in Salzsäure durch unlösliche Sulfide 536
 - der Zinndioxydfällung durch Eisensalze 584.
 - der Zinnfällung des Eisens durch höhere Oxyde 535
 - der Zinnsulfidlösung in Salzsäure durch unlösliche Sulfide 536
 - der Zucker-oxydation durch Eisen 484
 - der Zucker-oxydation durch Iridium 484.
 - der Zucker-oxydation durch Zink 484
 - des Alters der Kolloide durch Basen 102.
 - des Ausgleichs chemischer Spannkraft 3.
 - des Blausäurenachweises durch Beobachtung der Guajakfärbung 402
 - des Borsäurenachweises mittels der Kürtnmapapierprobe durch Jodide, Chromate und Chlorate 308.
 - des hydrolytischen Zerfalls durch das Sulfatanion 290.
 - des Mitnehmens von Chloriden bei der Schwefelwasserstofffällung des Antimons 593.
- Hemmung des Nachweises von Harzölen in Mineralölen durch Wasser 14
- des Nitratnachweises nach der Indigoprobe durch organische Substanzen 297
 - des Phosphorleuchtens durch ätherische Öle 588.
 - des Phosphorleuchtens durch Alkohol 542. 544.
 - des Phosphorleuchtens durch Bleisalze 542.
 - des Phosphorleuchtens durch Kupfersulfat 542.
 - des Phosphorleuchtens durch Sublimat 542.
 - durch Buttersäure bei der Rohrzuckerinversion mit Salzsäure 261.
 - durch Fettsäuren bei dem Nachweis von Eddelpech mittels der Quecksilberbromidfällungsprobe 595.
 - durch Komplexbildung 812.
 - durch organische Säuren 258—261.
 - durch Säuren 254—261.
 - durch Säuren bei der Äpfelsäureabscheidung durch Kalkwasser 258.
 - durch Säuren bei der alkoholischen Gärung 254.
 - durch Säuren bei der Ammoniumphosphomolybdatabscheidung 258
 - durch Säuren bei der Azetonreaktion mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin 261.
 - durch Säuren bei der Benzidin- und Tolidin-oxydation 260. 261.
 - durch Säuren bei der Buzinreaktion der salpetrigen Säure 261.
 - durch Säuren bei der Eisensulfat-katalyse der H_2O_2 -KJ-Reaktion 258.
 - durch Säuren bei der Fällung des Tellurs durch SO_2 258.
 - durch Säuren bei der Fällung von Stannioxyden durch H_2S 258.
 - durch Säuren bei der Fällung von Titansäure durch Kaliumferrosulfat 259.
 - durch Säuren bei der Goldpurpurbildung 258.
 - durch Säuren bei der H_2O_2 -Zersetzung 258.
 - durch Säuren bei der Iridiumtetrachloridreduktion 257.
 - durch Säuren bei der Kolobianfällung durch Quecksilberjodidjodkalium 259.
 - durch Säuren bei der Lösung der Metazinnssäure 258
 - durch Säuren bei der Lösung der Niobsäure 258.
 - durch Säuren bei der Metazinn-säurefällung 258.

Hemmung durch Säuren bei der Oxal-
essigsäurephenylhydrazonspaltung 255
bis 257.

— durch Säuren bei der Oxalsäureab-
scheidung durch Kalkwasser 258

— durch Säuren bei der Oxalsäurezer-
setzung 258

— durch Weinsäure 258. 591

— gegenseitige, von Natronlauge und
Bariumhydroxyd 291.

— gegenseitige, von zweiwertigen Erd-
alkalkationen und einwertigen Alkali-
kationen 291.

— nach dem Massenwirkungsgesetz 312.
313

— photochemische, der Sublimatreduk-
tion mittels Ammoniumoxalat im Licht
durch Sauerstoff 552. 558.

— von ein- und zweiwertigen Ionen bei
der Arsensulfidfällung 291. 292.

— von Esterifikationen durch Neutral-
salze 311.

— von Fällungen durch Glycerin 590.
591.

— von Fällungen durch Oxalate 312

— von Fällungen durch Oxalsäure 591.

— von Fällungen durch Tartrate 312
592—595.

— von Fällungen durch Weinsäure 591

— von Fällungen durch Zellulose 591.

— von Fällungen durch Zitate 312. 592
bis 594.

— von Fällungen durch Zucker 590. 591.

— von Fällungsreaktionen durch Oxu-
late, Zitate und Tartrate 312.

— von Fermentwirkungen durch Säuren
164. 173. 254. 280.

— von Furfuralreaktionen durch oxy-
dative Agenzien 564.

— von Oxydationen durch Reaktions-
produkte 488

— von Oxydationsreaktionen durch
Zucker 590.

— von Oxydations-Reduktionsprozessen
7. 488. 529—533. 590.

— von Phosphorsäurefällungen durch
Tonerde 594

— von Reaktionen durch Orthosubsti-
tuenten 205. 206

— von Reaktionen durch Wasser, wenn
Alkohol Lösungsmittel ist 27

— von Sulfidfällungen 591

Hemmungen durch Gase 537—547.

Hemmungskörper bei der Wöhlerschen
Reaktion auf Milchzucker und Mal-
tose 59.

— bei Zuckerreaktionen im Hain 57.
71—73

— der Kupferoxydulabscheidung aus
Fehlingscher Lösung 77.

Woker, Die Katalyse. Anorganische Katalysatoren

Hemmungskörper der Nylanderschen Re-
aktion 71—73

Hempelsche Bürette, Anwendung zur
Ablesung des Stickstoffvolumens beim
Dumasverfahren 370.

— Gaspipette 322. 332.

— tubulierte Gaspipette 589

Heparreaktion 13.

Heptamolekulare Reaktion 441.

Heptanaphtenbildung aus Toluol 502.
503.

Heptylalkoholesternifikation 210.

n-Heptylalkoholspaltung, katalytische
512.

Herabdrückung der Mitfällung von
Magnesiumhydroxyd bei der Phos-
phorsäurebestimmung 527. 528.

Herabsetzung der Aktivität des Palla-
diums durch Niederschläge auf Alu-
minum, Eisen, Kupfer, Zink, Zinn,
Silber und Blei 383.

— der Empfindlichkeit der Guajakreak-
tion durch zu viel Terpentinal 476

— der Empfindlichkeit der Guajakreak-
tion von Ferriverbindungen durch
überschüssige Guajakonsäure 476.

— der Empfindlichkeit der Zuckerproben
durch Harnbestandteile 77

— der Empfindlichkeit des Brückeschen
Harnstoffnachweises durch Alkohol
589.

— der Empfindlichkeit des mikrochemi-
schen Arsennachweises durch Chlor-
ammonium 589.

— der Empfindlichkeit von Reduktions-
proben des Zuckers durch Eiweiß 71.
72

— der Entzündungstemperatur durch
Platin 378. 379

— der Erregbarkeit durch Magnesium-
sulfat 295.

— der Gipfelhöhe in Wasser durch
Alkohol 587

— der innern Reibung von Salzlösungen,
Reihenfolge der Ionen für dieselbe
293.

— der Oxydationsgeschwindigkeit von
Zucker in Berührung mit Metallen
483. 484.

— der Reaktionszeit der Manganoxidoxy-
dation des Wasserstoffperoxyds durch
Sublimat 469

— der Reaktionszeit der Permanganat-
Sulfidreaktion und Permanganat-Ai-
senigsäurereaktion durch Fiemdetoffe
464. 465.

— der Sauerstoffbeständigkeit von Me-
tallen in Berührung mit Zucker 483.
484.

— der Sauerstoffzahl durch Verschnet-
42

- den des Leinöls mit anderen Ölen 484.
- Herabsetzung der Säurewirkung durch Neutralsalze mit gleichnamigem Ion 287.
- der Symptome der Ammoniaktetanie durch Kalzium- und Strontiumsalze 295.
- der Symptome der Parathyreoidtetanie durch Kalzium- und Strontiumsalze 295.
- der Verbrennungstemperatur durch Palladiumzusatz zum Kupferoxyd 317.
- der Viskosität wässriger Lezithin-emulsionen durch Salze 292.
- der Wasserstoffperoxydzersetzungs-fähigkeit der Blutkörperchen durch Blausäure 545. 546.
- des Mehrverbrauchs an Permanganat durch Salze, die die Chlorionen und Kationen des Eisenprimäroxys herabsetzen 452.
- des Mehrverbrauchs an Permanganat durch Titration in schwach saurer oder alkalischer Lösung 452.
- komplexbildender Anionen, Einfluß derselben auf die Resultate der Manganbestimmung 463.
- Herles-Formel 148.
- Heroin-Formaldehydreaktion 572
- Heroin-Hexamethylentetraminreaktion 572.
- Herstellung der Arsenigsäurelösung für die Uebermangansäuretitration 390. 391.
- der farblosen Molybdänsäurelösung zur Messung der Lichttintensität 551. 552
- der Ferrosulfatlosung für die Methode von Philips 398.
- der Guajaklösung für den Blausäurenachweis 404
- der Jodjodkaliumlösung für den α -Naphtholnachweis 598.
- der Manganphosphorsäurelösung bei der Methode von Philips 398.
- der Platin-Silberlegierung nach v. d. Ropp 387. 388.
- des Cerdioxyds für den Alkaloidnachweis 519.
- des Fröhdeschen Reagens 516. 517.
- des Indigweißreagens für den Nachweis von Spuren Wasserstoffperoxyd im Harn 480. 481.
- des Kobertschen Reagens 557.
- des Marquesschen Reagens 557
- des Molybdän-Schwefelsäuregemisches für den Alkaloidnachweis 516. 517. 518.
- des Molybdän-Schwefelsäuregemisches

- für den Hydroxylgruppennachweis 517.
- Herstellung des Molybdän-Schwefelsäuregemisches für die Bewertung der Speisefette 517 518.
- des Nitrit-Salzsäurereagens für den Nachweis von Methylalkohol in Äthylalkohol 559.
- des Phlorogluzin-Salzsäurereagens 569. 570.
- künstlicher Petroleumaiten durch katalytische Hydrierung nach Sabatier-Senderens 503
- künstlicher Petroleumaiten durch Zersetzung von Fettstoffen beim Erhitzen unter Druck nach Engler 502
- pyrophorer Massen mittels Platinlegierungen 383
- von aktiviertem Aluminium im Moment des Gebrauchs 427
- von Aldehyd aus Azetylen 420. 421.
- von Chlorjod für die Bestimmung der Jodzahl 424 425.
- von Leuchtgas aus Wassergas nach Sabatier-Senderens 501.
- von Methan aus Natriumazetat 343.
- von Nickel aus Nickelkarbonyl und Nickelnitrat für die katalytische Hydrierung 508. 509.
- von Platinschwamm durch Glühen des Pyridindoppelsalzes 365
- von Reagenspapier für den Blausäurenachweis nach der Guajakkupferreaktion 408.
- von reinem Sauerstoff 323.
- von reinem Wasserstoff 323
- von Sauerstoffbädern mit Katalysatoren 265. 469
- von Sauerstoffbädern mittels Mangan-dioxydpräparaten 469
- von Silberpulver durch Chlorsilber-reduktion 352
- Herzfeld-Cleigetformel 141.
- Herzfeldsche Formel 148.
- Herzwirkung der Kaliumsälze, Entgiftung durch Kochsalz 294.
- Hexamethylentetramin-Apomorphinreaktion 572.
- Hexamethylentetramin-Heroinreaktion 572
- Hexamethylentetramin-Kodeinreaktion 572.
- Hexamethylentetramin-Morphinreaktion 572.
- Hexamethylentetramin-Narkotinreaktion 572.
- Hexamethylentetramin-Narkeinreaktion 572.
- Hexanspaltung mittels Eisen 487.
- Hexaphenylzyklohexan 410 411

α -n-Hexenbildung aus n-Heptylalkohol 512.
 Hilfsapparat zur Herstellung von reinem Sauerstoff 523.
 — zur Herstellung von reinem Wasserstoff 523.
 Hinderung, sterische 208. 205 206 209.
 — sterische, von Polymolekülbildung durch Neutralsalze 209.
 Hippursäure, Geruch und Farbe beim Erhitzen 188.
 — Kristallform 188.
 — Schmelzpunkt 188.
 Hippursäurebestimmung 185—188.
 Hippursäurenachweis von Lücke 188.
 Hippursäurespaltung siehe Spaltung von Hippursäure.
 Hippursäuretrennung von Bernsteinsäure 188.
 Histidinbestimmung 184.
 Hitzefallung von Eiweiß 299.
 Hitzewirkung auf Honig 240—242.
 Hochdruckverfahren des Stärkeaufschlusses 160—165. 170. 171.
 Hoffmannsche Methode zur Bestimmung der freien Säure im Magensaft 125 bis 129 181.
 Holz-Benzidinreaktion 587.
 Holzfasernbestimmung 96.
 Homocerebrinsäure 197.
 Homogentiansäure im Harn 309.
 Honiganalyse 153—158. 238—243.
 Honigdextrin 151 158—158.
 Honigfemmente 242.
 Honiguntersuchung siehe Honiganalyse.
 Honigveränderung beim Erhitzen 240 bis 242.
 Hoppe-Seylersche Kapillare 331.
 Hoppe-Seylersche Kapillare, Beschickung derselben mit Palladiumasbest und Platindrähten 331.
 Horsleysche Probe 71.
 v. Hubls Vorschrift für die Bestimmung der Jodzahl 425.
 Hunsingersche Reaktion auf Traubenzucker 63.
 Huminkörperbildung aus Fruktose durch Säuren 236.
 — aus fruktosebildenden Zuckern durch Säuren 236.
 — aus Glukuronsäure durch Säuren 224.
 — aus Zucker durch Alkalien 56.
 — aus Zucker durch Säuren 212. 215. 217 218. 224. 236. 237.
 Humusäurebildung aus Zucker durch Säuren 55.
 Hydratinnachweis 516 518.
 Hydratkomplexe von Hydrolyt und Katalysator 261.

Hydratkomplexe von Hydrolyt und Katalysator, Störung von deren Bildung 261.
 Hydratationszahlen, scheinbare 281.
 Hydratwasser des Glycerins 106.
 Hydrazinspaltung mittels Kupferhalogeniden 418.
 Hydrazonbildung zwischen Phenylhydrazin und Ketonen 524.
 Hydrazonspaltung mittels Kupferhalogeniden 418.
 Hydridbildung und -zerfall als Ursache der Funktion von Metallen als Reduktionskatalysatoren 501. 510.
 Hydrierung mittels Eisen von Aethylen 488.
 — mittels Eisen von Aldehyden 488.
 — mittels Eisen von Azetylen 488.
 — mittels Eisen von Ketonen 488.
 — mittels Eisen von Nitrokorpern 488.
 Hydrierung von Azetylen mittels Nickel zu künstlichem Erdöl von amerikanischem Typus 502.
 — von Azetylen mittels Nickel zu künstlichem Erdöl von gallischem Typus 502.
 — von Azetylen mittels Nickel zu künstlichem Erdöl von kaukasischem Typus 502.
 — von Pyridin 506.
 Hydrierungen mittels Nickel 500—511.
 — mittels Platinmohr 343.
 — mittels Zink 522.
 — katalytische siehe Hydrierung und Reduktion.
 Hydrierungsapparat 508 509.
 Hydroaromatisches Ringsystem 225 (siehe auch Ringsysteme, hydroaromatische).
 Hydrochinonglukosid siehe Arbutin.
 Hydrochinonwirkung auf die Biomolare-Jodwasserstoffreaktion 553.
 — auf die Oxalsäureoxydation 558.
 Hydrogelzustand 30.
 Hydrogenisation, Zusammenhang mit der Dehydrogenisation 501. 510 511.
 Hydrogenisationen mittels Kupfer im kupfernen Rohre, Beeinflussung durch Eisenspane 419.
 Hydrogenisationskatalysatoren siehe Reduktionskatalysatoren.
 Hydrogenisierung, katalytische siehe Hydrierung und Reduktion.
 Hydrolyse 12. 23. 27. 28 30. 102. 105. 113. 114. 116 122. 123. 134. 166 168. 176. 177. 180—188. 196—198. 202. 204. 222. 259. 281 290.
 — der Eiweißkörper 183—185. 201. 202.
 — der Hippursäure 185—188.
 — der hochmolekularen Ester 196—198.
 — der Kolchinzsalze 256.

Hydrolyse der Melanine 196.

- der Polysaccharide in Gegenwart von Wasserstoffionen 144. 145 (siehe ferner Wasserstoffionenwirkung auf Polysaccharide)
- der Saureamide 181—183
- des Apotropins 197
- des Asparagins und Glutamins 182
- des Convolvulins 180
- des Digtoxins 198.
- des Harnstoffchlorhydrats 123
- des Inulins 176. 177.
- des Kolchizins 197
- des Sulfosäureesters 204.

Hydrolysebestimmung siehe Bestimmung der Hydrolyse

Hydrolyt 290.

Hydrolytische Aktivität der Alkalihalogenide 281

- Aktivität der Säuren 281 (siehe ferner unter Hydrolyse und Säurewirkung).
- Konstante 25.
- Trübungen 593

Hydrosolbildung beim Kadmiumsulfid, Zinksulfid, Nickelsulfid und der Wolframsäure 300—302.

Hydrosole 30. 259 300—302. 519. 593.

— der Molybdänsäure 519.

Hydrosolzustand 30.

Hydroxylamin-Azetoneaktion 261.

Hydroxylaminlösungen, Wirkung in Gegenwart von Platinschwarz 96.

Hydroxylaminoxidation durch Fehling'sche Lösung 91.

Hydroxylaminwirkung auf Iridiumtetrachlorid 257

Hydroxylgruppennachweis mittels eines Molybdän-Schwefelsäuregemisches 517.

Hydroxylionen-Jodreaktion 269. 271.

Hydroxylionenkatalysen siehe Beschleunigung und Verzögerung durch Alkalien

Hydroxylionenkonzentration, Einfluß auf die Reduzierbarkeit von Kupfer- und Quecksilberlösungen 68.

- optimale, für die Aktivierung der Oxydation von Guajak tinktur, Aloin, Pyrogallol durch Quecksilbersalze 100. 101.

- optimale, für die Aktivierung der Sublimat-Diphenylkarbazidreaktion 100

- optimale, für die Aktivierung von Hämase und kolloidalen Metallen 99.

Hydroxylionennachweis durch die Beschleunigung der Reduktionsproben des Traubenzuckers 90. 91.

Hydroxylionenwirkung auf chrysophansäure- und santoninhaltigem Harn 49.

- auf das Altern der Kolloide 102

Hydroxylionenwirkung auf den Harnfarbstoff 72.

- auf die Benzamidhydrolyse 181
- auf die Bildung von untertrihalogenen Säuren 273
- auf die Blaufärbung des Gallussäure-Ferrosulfatgemisches 575.
- auf die direkte Halogenatbildung 273.
- auf die Formaldehyd-Peptonreaktion 108
- auf die Halogenkationbildung aus unterhalogenen Säuren 271.
- auf die Hydrolyse des Harnstoffs 43.
- auf die Hydrolyse des Kreatinins 42 43.
- auf die Jodionenkatalyse des Wasserstoffperoxyds 103.
- auf die Kobaltnitratkatalyse von Hypobromitlösungen 499
- auf die Kupferydroxydreduktion 78.
- auf die Mandelsäurenitrilbildung und Zersetzung 28
- auf die Multinotation 31
- auf die Nitrosotriazetonaminspaltung 40.
- auf die Oxydation der Gallussäure 50.
- auf die Oxydation der Guajak tinktur 100. 101
- auf die Oxydation der Homogentisinsäure (Hydrochinonessigsäure, Alkapton) 50
- auf die Oxydation des Alkohols 50
- auf die Oxydation des Aloins 100
- auf die Oxydation des Bienzkatechins 50.
- auf die Oxydation des Hydrochinons 50
- auf die Oxydation des Pyrogallols 50. 100.
- auf die Oxydation des Tannins 50.
- auf die Oxydation der Uroleuzinsäure (Hydrochinonmilchsäure) 50.
- auf die Oxydation des Zuckers 51 bis 91 138
- auf die Protokatechusäure-Eisenreaktion 260.
- auf die Salzsäure-Eisenchloridreaktion 102. 103.
- auf die Silberspiegelbildung 70. 71
- auf die Silberspiegelbildung durch Traubenzucker, Rohrzucker, Mannit und Glukoside 70. 71.
- auf die Umlagerung von Hexosen 51. 52. 103.
- auf die Umwandlung des Albumins in Protein 43.
- auf die Wertigkeitstufen des Arsens 28. 29.
- auf die Zuckeroxydation durch nichtmetallische Stoffe 60—63.

- Hydroxyhonenwirkung auf Dextrose 51
 bis 58. 138. 174.
 — auf Fruktose 237.
 — auf gekoppelte Oxydations-Reduk-
 tionsvorgänge 27.
 — auf intramolekulare Umlagerungen
 27. 30. 43. 44. 174.
 — auf Invertin 102.
 — auf Invertzucker 58. 138.
 — auf Kondensationen 88. 89. 40. 41.
 — auf Methylzucker 256.
 — auf Milchzucker 58—60.
 — auf Oxydationen 27. 30 (siehe fer-
 ner Hydroxyhonenwirkung auf Oxyda-
 tions-Reduktionsreaktionen).
 — auf Oxydations Reduktionsreaktionen
 27. 30. 31. 47—108. 138.
 — auf Peroxydase 102.
 — auf Polymerisationen 101.
 — auf Reduktionen 27. 31 (siehe auch
 Reduktionsproben von Zucker)
 — auf Substitutionen 48—47.
 — auf Zucker 51—60. 70. 71. 108. 138.
 174. 287. 550.
 Hygryn, racemisches 845.
 Hyocyanus niger 84.
 Hypobromit, Anwendung bei der Schwe-
 felbestimmung in Kohle 496.
 Hypobromitbestimmung mit Aisenig-
 säure-Natriumbikarbonat 274.
 Hypobromitbildung aus Hypochlorit und
 Bromiden 306.
 Hypobromite 272. 274. 281. 306. 496. 590.
 —, Hypochlorite, Hypojodite, wirksame
 Stufen derselben 272.
 Hypobromit-Jodionenreaktion 274.
 Hypobromit-Natriumkarbamatreaktion
 306.
 Hypobromit-Stickstoffreaktion 590.
 Hypobromitwirkung auf karbaminsaures
 Natrium 306.
 Hypochlorit-Bromidreaktion 306.
 Hypochloritbildung, Hypochloritzerset-
 zung, Anwendung bei der Bestimmung
 von Kohlensäure und Chlor 500.
 Hypochlorite 277. 306. 499. 500.
 Hypochloritumwandlung in Hypobromit
 durch Bromide 306.
 Hypochloritzersetzung mittels Schwer-
 metalloxyden und Salze 499. 500.
 — analytische Anwendung derselben bei
 der Bestimmung von Chlor und Kohlen-
 säure 500.
 Hypoglykämie 426.
 Hypohalogenit im Entstehungszustand
 270. 275.
 — im Verschwindungszustand 270.
 Hypohalogenitbildung 270. 271.
 Hypohalogenitumwandlung in Halogenat
 273. 274.
 Hypohalogenitzerfall 270. 272.
 Hypojodit als Zwischenprodukt bei den
 Bleichungenprozessen 269—275.
 — als Zwischenprodukt bei der Jod-
 säurereduktion durch Jodwasserstoff
 270.
 — als Zwischenprodukt bei der Natrium-
 jodatreduktion durch Wasserstoffper-
 oxyd 270.
 — im status nascendi siehe Hypohalo-
 genit im Entstehungszustand
 Hypojodite 269—275. 281.
 Hypojodit-Jodionenreaktion 274.
 Hypojoditnachweis 274.
 Hypophosphitoxydation mittels Palla-
 dium 340.
 — mittels Platin 340.
 Katochemische Richtung 1.
 Identifizierung des Bzykloketans durch
 katalytische Reduktion 503.
 — des Cholesterins 482. 558.
 — lichtveränderlicher Substanzen 547.
 — hydroxyklischen Verbindungen durch
 Reduktionskatalyse 504.
 — von Alkaloiden nach Melzer 560. 561.
 — von Häminkristallen durch die Guajak-
 tinktur 478.
 Ihl-Pechmaunsche Reaktion 54. 142. 144.
 145. 241.
 Imidowtherbildung aus Nitrilen 205.
 Impfung des weißen Zinns mit grauem
 538.
 Imprägnieren von Tonstücken mittels
 Nickelnitrat zur Herstellung des Kataly-
 sators für Hydrierungen 509.
 Inaktivierung des Chymosins als Maß für
 die Lichtintensität 553.
 — von Jodionen durch Komplexbildung
 264.
 — von Katalysatoren 5. 6. 264. 265.
 Inaktivierungsgrenze für die Hemmung
 der Phosphoroxydation beim Äthylen
 538. 539.
 — für die Hemmung der Phosphoroxy-
 dation beim Phosphorwasserstoff 539.
 — für die Hemmung der Phosphoroxy-
 dation beim Terpentinsöl 539.
 Inaktivität, optische, der synthetisierten
 tierischen und pflanzlichen Stoffe 502.
 — optische, des synthetisierten Erdöls
 502.
 Indanthren 548.
 Indigblaubestimmung, gewichtsanalyti-
 sche 193.
 — kolorimetrische 193. 194.
 — maßanalytische 194.
 — spektrophotometrische 195.
 Indigblauoxydation durch Wasserstoff-
 peroxydüberschuß 481.

- saure und der Oxalsäure-Chromsäure-reaktion 582. 588
- Induktionsperiode bei der Permanganat-Oxalsäurereaktion 447. 454
- bei der Permanganat-Salzsäurereaktion 454.
- Induktoren 9 424. 447. 448. 588. 584.
- Induktoxydation 397.
- Induzierende Oxalsäureoxydation 582. 588.
- Induzierte Löslichkeit 385.
- Oxalsäureoxydation 582. 588 (siehe auch Oxydation, induzierte).
- Oxydationen 582—584
- Reaktionen siehe Induktion
- Sulfitoxydation siehe Sulfitoxydation, induzierte.
- Verbrennung siehe Verbrennung, induzierte, und Oxydation, induzierte.
- Induzierung von Oxydationsvorgängen durch Peroxybildung 577—581.
- Inflexionspunkt der Reaktionskurve bei der Permanganat-Oxalsäurereaktion 441. 442. 445.
- Inklusionserscheinungen bei der Fällung des Bariumsulfats, Beeinflussung durch die Konzentration an Salzsäure und Metallchloriden, Fällungsart und Zeit 528.
- Inkubationsperiode bei der Permanganat-Oxalsäurereaktion 447. 448. 454.
- Bedeutung derselben für die Geschwindigkeit der Oxalsäureoxydation in der Induktionsperiode 448.
- Innerer Druck in Lösungen siehe Binnendruck
- Intensitätsmessung des Lichts siehe Messung der Lichtintensität
- Intermediäre Mangamonienbildung als Ursache der Reaktionskoppelung bei der Permanganat-Oxalsäurereaktion 448.
- Nitridbildung siehe Nitridbildung, intermediäre.
- Prozesse im Verbrennungsrohr 497.
- Verbindungen siehe Verbindungen, intermediäre.
- Intramolekulare Wasserabspaltung 198. 199 212. 221. 244 246. 255—257.
- Inulin 104. 176 177
- Inulinnachweis 177.
- Inulinspaltung durch Säuren 176. 177.
- Inversion des Rohrzuckers 82. 84. 40. 41. 58—59. 69 78. 80. 102 104—129. 132—144. 146—149. 152—158. 169 289. 243 261. 268. 278. 282. 288. 285—287 290. 294. 296. 312. 313.
- von Maltose 145. 146. 154
- von Milchsäcker durch Laktase 140
- von Milchsäcker durch Schwefelsäure 78. 139. 145.
- Inversion von Raffinose 140—150
- Inversionsgeschwindigkeit als Maß für die Wasserstoffionenkonzentration im Magensaft 41 113 116. 117 123—125. 128.
- in ihrer Beziehung zum Neutralsalzgehalt 115—117 121. 122.
- in ihrer Beziehung zur Konzentration des undissoziierten Säuremoleküls 108. 114. 116. 117.
- in ihrer Beziehung zur Temperatur 119—121 129. 134 146.
- in ihrer Beziehung zum Wasserstoffionenkonzentration 106—108 113. 114 115. 117—120. 122—129 184. 146. 282.
- in ihrer Beziehung zur Wertigkeit der Salzamionen 312 313.
- in ihrer Beziehung zum Zuckerkonzentration 106—110. 112. 113. 117. 120.
- Vermehrung durch Neutralsalze 296.
- Inversionsgrad 107.
- Inversionskonstante (Inversionskoeffizient) siehe Geschwindigkeitskonstante der Rohrzuckerinversion
- Inversionsverlangsamung durch Alkohol 137
- Inversionsvorschriften 134. 135. 137 138 bis 141. 154—157. 159—170. 174. 175. 177. 243
- Inversionswinkel 108. 109. 111. 112.
- Inversionszeit siehe Inversionsgeschwindigkeit
- Invertaseschädigung durch Hydroxytionen 102
- durch Säuren 137.
- Invertinzerstörung siehe Invertaseschädigung.
- Invertzuckerbestimmung 84 85. 136. 137 151. 153—158. 168. 169. 237.
- neben anderen Kohlenhydraten 84. 85. 136 137. 151. 153—158 168. 169.
- neben Rohrzucker 84 85. 136 137. 151. 155. 168. 169
- neben Rohrzucker nach Briggat, Wolfche Modifikation 84.
- neben Rohrzucker nach Clerget 136.
- neben Rohrzucker nach Kjeldahl 85.
- Invertzuckerbildung siehe Inversion des Rohrzuckers, Rohrzuckerinversion und Wasserstoffioneneinwirkung auf Rohrzucker.
- Invertzucker-Biotation 108. 134.
- Invertzucker-Methylenblaureaktion 310.
- Invertzuckernachweis 75. 76 78 84. 238 bis 242.
- im Honig 238—242.
- im Rübensäcker 61.
- Invertzuckeroxydation 51. 52
- Invertzuckerresorption, gestörte, im Magen 125

- Invertzuckerzerstörung durch Oxalsäure 198
- Ionen, gleichnamige, Wirkung auf die elektrolytische Dissoziation 575.
- Ionenantagonismus 291—295. 476.
- ungleich geladener Ionen 476.
- Ionenkonzentration, Einfluß auf die Protokatechusaure-Eisenreaktion 280.
- Ionenreaktionsgleichung für die Wechselwirkung zwischen Manganat und Manganoionen mit Wasser 457.
- Ionenreihenfolge für die Beeinflussung der Esterkatalyse 294.
- für die Beeinflussung der Rohrzuckerinversion 294.
- für die Dissoziationssteigerung schwacher Säuren 294
- für die Eiweißfällung 293.
- für die Herabsetzung der inneren Reibung von Salzlösungen 293
- für die Löslichkeitsbeeinflussung von H_2 , CO_2 , N_2O , H_2S , C_2H_5OH , $CH_3-COOC_2H_5$, C_2H_5-SCN 293.
- Ionenwirkungen, physiologische, durch Kolloidbeeinflussung 312 (siehe auch unter Ionenantagonismus).
- spezifische 277.
- Ionisierung 12 13. 48 338.
- und Ozongehalt der Luft 338.
- Iridiummohrardarstellung 355
- Iridiummohrwirkung auf Alkohol 355.
- Iridiumnachweis durch Aufströmen von Wasserstoff 524.
- Iridiumtetrachloridreduktion siehe Reduktion von Iridiumtetrachlorid.
- Iridiumwirkung auf die Zuckeroxydation 484.
- auf Leuchtgas 328.
- Irreversible Reduktion siehe Reduktion, irreversible
- Isatinbildung aus Indigo bei Anwendung von zu viel Chlorkalk bei der Indikanprobe nach Jaffé 198.
- Isatinkonstitutionsformel 582.
- Isatinsalzsäure 194
- Isobutanbildung aus Trimethylkalbinol 411
- Isobutylalkoholestereifikation 208 210.
- l-Isobutyl-benzyl-phenyl-methylammoniumjodid 267.
- Isobutylverbrennungstemperatur, Herabsetzung in Gegenwart von palladiertem Kupferoxyd 817
- Isoelektrisches Gerinnsel, Bildung bei der Einwirkung elektrisch geladener Teilchen auf entgegengesetzt geladene Kolloide 804.
- Isohydriche Säurelösungen 256.
- Isokamphenbildung aus Kamphen 508.
- Isokamphenkonstitution 508.
- Isolierung von Aminosäuren siehe Bestimmung von Aminosäuren und Darstellung von Aminosäuren.
- Isomaltose 151. 156.
- Resynthese aus den Spaltprodukten 156.
- Isomere, dynamische, des flüssigen Schwefels 547.
- Isomeriebestimmung von Alkoholen und Säuren durch die Aethersifikationsdaten 208—210.
- Isomerisierung der Äzetylenpinakone in Ketohydrofurane 421
- durch Palladium 388.
- Isomerisierungen 338. 421 (siehe auch Umlagerung und Razemisierung).
- Isoprenbildung aus Dipenten 382.
- aus Limonen 382
- Isopropylalkoholspaltung, reversible, in Gegenwart von Kupfer 512.
- Jaffésche Indikanprobe 193.
- Kristallreaktion 46.
- Jägerschmidtsche Reaktion zur Unterscheidung von Natur- und Kunsthonig 241.
- v. Jaksche Parakresol- und Äzessigsäurereaktion 45.
- Jakowkins Verteilungsversuche 264.
- Jaworowskys Ammoniakreagens 67.
- Jecorin 176.
- Jod als Zwischenprodukt der Jodatbildung 271. 273. 274.
- im Status nascenti 269.
- Jodaddition von Arsenolösungen in Gegenwart von Alkalien 28.
- Jodatbestimmung mittels der Devardaschen Legierung 418
- Jodatbildung aus Jod 269 273 274.
- aus Jod, Verbindung derselben durch Starke 269.
- aus Jodkation 272.
- Zeitgesetze 282.
- Jodat-Bromidreaktion 586.
- Jodat-Chloridreaktion 586.
- Jodat-Jodidreaktion 586
- Jodaufnahmevermögen der Glyceride der Leinölsäure und ihrer Homologen 424. 427
- der Glyceride der Oelsäurereihe 424. 426.
- Jodausscheidung aus Jodkalium 478 480. 481. 580. 589
- aus Jodkalium durch das Wasserstoffperoxyd-Perisulfatgemisch 478. 480.
- aus Jodkalium durch das Wasserstoffperoxyd-Jodkaliumgemisch 481
- Jodbestimmung 252. 266. 359—361.
- durch die Wasserstoffperoxydzersetzung in alkalischer Lösung 266.

Jodbestimmung in organischen Stoffen durch Verbrennen mittels Platinasbest oder Platinquarz 859 860.

— maßanalytische, mittels Natriumthiosulfat 861.

Jodbindende Substanzen im Harn 480.

— Substanzen im Harn, Einfluß derselben auf die Jodstärkereaktion 480.

Jodbindung durch Albumin 589.

Jod-Bromesagens für die Bestimmung der Jodzahl 425.

Jod-Hydroxylionenreaktion 269. 271.

Jodidbestimmung neben Bromiden oder Chloriden 586 587.

Jodid-Bromatreaktion 587.

Jodid-Chloratreaktion 587.

Jodideinfluß auf die Jodstärke-reaktion 286.

Jodid-Unterjodige Säurereaktion 278 274.

Jodwirkung auf die Esterspaltung 288. — auf die Esterverseifung durch Laugen 279.

— auf die Halogenatbildung 281. 282.

Jodionen als Komplexbildner 276.

Jodionenbestimmung 262—265

Jodionen-Hypobromitreaktion 274.

Jodionen-Hypoioditreaktion 274.

Jodionenkatalyse der Oxydation der phosphorigen Säure durch Kaliumpersulfat 8.

— der Sulfitoroxydation 276.

— der Tetrathionatbildung aus Wasserstoffperoxyd und Thiosulfat 275.

— der Wasserstoffperoxyd-Thiosulfatreaktion 8

— des Wasserstoffperoxyds 8. 108 262 bis 265. 275.

— negative 276.

— siehe auch Beschleunigung und Verzögerung durch Jodionen.

Jodionenwirkung auf die Autorazemisation von optisch aktiven Ammoniumsalzen 268 287

— auf die Bildung von untertrijodiger Säure 278.

— auf die direkte Jodatbildung 278. 274

— auf die Empfindlichkeit der Jodstärke-reaktion 268.

— auf die Reduktion der Antimonsäure 276

— auf die Reduktion der Arsensäure 276.

— auf Wasserstoffperoxyd 262—265.

— bei der Bestimmung des Hypobromits mit Arsenigsäure-Natriumbikarbonat 274.

Jodion-Jodreaktion 264.

Jodionkatalyse des Wasserstoffperoxyds

siehe Wasserstoffperoxydzersetzung durch Jodionen

Jodionoxydation zu Jod in Gegenwart von Säuren 29.

Jodion-Quecksilbersalzreaktion 264.

Jod-Jodionreaktion 264.

Jodjodkalium, Anwendung zum Nachweis von α -Naphthol in β -Naphthol 588.

Jodkalium, Anwendung zum Platinachweis 250. 251.

— Anwendung zum Wasserstoffperoxydnachweis 250.

Jodkalium-Bromsäurereaktion 590.

Jodkaliumoxydation durch Chromsäure, Bromsäure und Kaliumpersulfat 481. 590.

— durch Salpetersäure allein 250.

— durch Salpetersäure + Kadmium 250.

— durch Salpetersäure + Zink 250.

Jodkalium-Platinreaktion 250. 251.

Jodkaliumprobe 274.

Jodkaliumstärkebleichung durch das Formaldehyd-Wasserstoffperoxydgemisch 481.

Jodkaliumstärkepapier, Anwendung für den Ozonnachweis in der Luft 554.

Jodkaliumstärke, Verwendung bei Zuckerbestimmungen 65.

Jodkalium-Wasserstoffperoxydreaktion

258 478. 479 480.

Jodkalium-Wasserstoffperoxydreaktion sowie Jodzink-Wasserstoffperoxydreaktion siehe auch Wasserstoffperoxyd-Jodkaliumreaktion und Wasserstoffperoxyd-Jodzinkreaktion.

Jodkaliumwirkung auf die Jodstärke-reaktion 268.

— auf die Quecksilberdeponierung in der Leber 276

— auf durch Kalilauge entfärbten Jodkleister 269.

Jodkalium-Wismutreaktion 521.

Jodkatalyse des Wasserstoffperoxyds 265. 266.

Jodkation als Träger der Jodstärke-reaktion 269

Jodkationreaktionsfähigkeit 272.

Jodlösung, Anwendung zur Besseltitration 216.

— Anwendung zum Zurückmessen von Arsenitlösung 587.

Jodmethylwirkung auf Silbersalze von Sulfosäuren 204.

Jodnatrium als Ursache von Transsudat- und Exsudatbildung 295.

— Anwendung zur Trennung von Aluminium und Zirkon 587.

Jodnatriumkatalyse der Natriumjodat-Wasserstoffperoxydreaktion 270.

Jodoformbildung aus Aceton 44.

Jodoformnachweis durch Geruch 45
 — durch Kaliumhydroxyd und Thymol (Vitalische Probe) 45.
 — durch Kristallform 44.
 Jodometrische Antimonbestimmung 598.
 — Bestimmung des Eisens 588.
 — Bestimmung des Glycerins 590.
 — Bestimmung siehe auch Bestimmung, jodometrische
 — Borsaurebestimmung 585.
 — Methode zum Zuckernachweis 71.
 — Nitratbestimmung 466.
 — Säurebestimmung 266.
 — Zuckerbestimmung durch Umsetzung des restierenden Kupfersulfats mit Jodkalium 89
 Jodoxydation durch Wasserstoffperoxyd 270.
 — zu Jodat, Verhinderung derselben durch Stärke 269
 Jodreaktion der Dextrine 150
 — der Stärke 161—168.
 — des Glykogens 171
 Jodsaurebildung durch Addition von Sauerstoff an Hypojodit im Entstehungszustand 275.
 Jodsaure Jodwasserstoffreaktion 269.270.
 — Einfluß auf Stärke 269.
 Jodsaurewirkung auf die Rhodan-Eisenreaktion 260.
 Jodstärke, blaue 268. 269.
 — rote 268.
 Jodstärkereaktion 65. 268. 269. 296 308 481. 546. 554 588 589.
 — Beeinflussung durch Albumin 588 589.
 — Beeinflussung durch anorganische Salze 588.
 — Beeinflussung durch Elektrolyte 296.
 — Beeinflussung durch Jodide 296.
 — Beeinflussung durch stickstoffhaltige organische Stoffe 308. 588.
 Jodübertragung durch Quecksilber 423 bis 426
 Jodwasserstoffbildung aus den Elementen mittels Platin 814
 Jodwasserstoff-Bromsäurereaktion 558.
 Jodwasserstoff-Jodsäurereaktion 269.270
 — Einfluß auf Stärke 269.
 Jod-Wasserstoffperoxydreaktion 265.266. 360.
 Jodwasserstoff-Wasserstoffperoxydreaktion 266
 Jodwasserstoffwirkung, Anwendung bei der jodometrischen Eisenbestimmung 588.
 — auf die Aisanilsäure 309
 — auf die Jodstärkereaktion 268.
 — auf die Löslichkeit des Ferrioxyd-Aluminiumoxydgemisches in Mineralsäuren 588.

Jodwasserstoffwirkung auf die Löslichkeit des Ferrioxys in Mineralsäuren 588
 — auf die p Aminophenylaminsäure 309.
 — auf die Sulfidoxydation 464.
 — auf Jodsäure 269. 270.
 Jodwasserstoffzersetzung 558.
 Jodwirkung auf antimomige Säure 276.
 — auf arsenige Säure 276.
 — auf die Additionsfähigkeit des Chlors 424
 — auf die Arsenigsäureoxydation durch Permanganat 464. 465.
 — auf die Sulfidoxydation durch Permanganat 464. 465.
 — auf Gallussäure 298
 — auf Hydroxyphenone 269. 271.
 — auf Pyrogallol 298.
 — auf Sulfid 276.
 — auf Tannin 298.
 Jodwismutkalium als Reagens auf Zucker 71
 Jodzähl 348. 344. 424—427. 501. 576.
 Jodzählbeeinflussung beim Leinol durch Alkalien (Oxydsäurenbildung) 426
 — beim Leinol durch Fremdsamenverunreinigung 426
 — beim Leinol durch Verfälschung 426.
 Jodzählbegriff 426.
 Jodzählbestimmung 344. 424—427
 — Vorschriften 425. 427
 — zur Unterscheidung der trocknenden und nicht trocknenden Öle 424—426.
 Jodzahlen der Erucasäure, Hypogaeasäure, Leinölsäure, Oelsäure, Rizinusölsäure, des Baumwollsaatmehls, Harzöle, Hederichöls, Leinöls, Leinölsäure, Maisöls, Rüböls, Senföls, Sojabohnenöls, von Mineralöl 426.
 Jodzählrückgang bei den katalytischen Hydrierungen von Ölen und Fetten mittels Palladiumsalz 343.
 Jodzinkkondensationen 525
 Jollesche Bestimmung der Wasserstoffperoxydzersetzungs-fähigkeit des Blutes 546.
 — Methylpentosebestimmung 217.
 — Pentosebestimmung 215. 216.
 — Rohrzuckerbestimmung 52. 53. 188.
 Juddsche Formaldehydprobe 41.

Kadmium als Sikkativ 429.

Kadmiumchloridwirkung auf die Eisenchloridreduktion 527.

Kadmiumgelb 548

Kadmiumjodid, Dissoziationsgrad 265

Kadmiumlösung, ammoniakalische, als Schwefelwasserstoffabsorptionmittel 526.

Kadmiumsalkondensationen 525.

Kadmiumsulfatwirkung auf die induzierte Salzsäureoxydation 450.
 Kadmiumsulfidfällung, Salzwirkung auf dieselbe 300
 Kadmiumwirkung auf Bleiverbindungen 253. 254.
 — auf Chloralhydrat 254.
 — auf das Oxydationsvermögen der Salpetersäure 250
 — auf die Fällung von Alkalisalzen 527.
 — beim Antimonnachweis 527
 Kakodylbildung 586.
 Kalibestimmung mit Platin 258.
 Kalilauge, Anwendung bei der Nitratbestimmung von Vernon Harcourt 489.
 Kalkgefällung der Weinsäure 587
 Kalpipette zur Absorption der Kohlensäure 317.
 Kalium, metallisches, Anwendung bei der Prüfung schwefelhaltiger organischer Substanzen auf einen Stickstoffgehalt 488.
 Kaliumazetatwirkung auf die Strontiumfällung 312.
 Kaliumbichromat Indigoreaktion 581.
 Kaliumbichromatoxydation der Alkohole siehe Kaliumbichromatreduktion durch Alkohol.
 Kaliumbichromat-Quecksilbersulfatwirkung auf Weinsäure 421
 Kaliumbichromatreduktion durch Alkohol 558. 559. 587. 588
 — durch Salzsäure 587.
 Kaliumbichromatwirkung auf die Kobaltinitratkatalyse von Hypobromitlösungen 499
 Kaliumchlorat, Anwendung bei der Manganbestimmung mittels Permanganat 456. 458. 459.
 — Anwendung zum Aufschluß von Leichenteilen 185
 — Anwendung zur Oxydation des Eisens bei der Titration des Permanganats 453
 — Anwendung zur Zersetzung organischer Substanz 466
 Kaliumchlorat-Bleichchromatgemisch, Anwendung bei der Verbrennung des Eisens im Sauerstoffstrom 484.
 Kaliumchlorat-Salzsäure zur Oxydation von schwefliger Säure zu Schwefelsäure bei der Schwefelbestimmung im Leuchtgas nach Valentin 324.
 Kaliumchloratwirkung auf Dehydromorphin 574
 — auf Morphin 574.
 Kaliumchloratersetzung mittels Eisenoxyd 487

Kaliumchloratersetzung mittels Mangan-dioxyd 487.
 Kaliumchloratzerstörung organischer Substanz 595
 Kaliumchloridwirkung auf die Azetochloranhydridlagerung 287. 288.
 — auf die Gefrierpunktniedrigung 287. 288
 — auf die Löslichkeit der o-Phthalsäure 287. 288.
 Kaliumchromatwirkung auf die Bariumfällung 312.
 Kaliumferritart als Katalysator gegenüber Traubenzucker 64. 65.
 Kaliumferrozyanid-Kaliumsulfatreaktion 301.
 Kaliumferrozyanid-Titanäsäurereaktion 259
 Kaliumhydriotartrat 587
 Kaliumjodat als Ursubstanz 586
 Kaliumkarbonatadsorption durch Bariumsulfat als Fehlerquelle der Tieftrunkschen Modifikation der Valentinschen Schwefelbestimmungsmethode im Leuchtgas 325.
 Kaliumkupferkarbonatreagensien zur Prüfung auf Traubenzucker, Fruchtzucker und Invertzucker 75. 76.
 Kaliummalat 587
 Kaliummittelfällung 472
 Kaliumpermanganat als Ausgangsmaterial für Sauerstoff beim Dönnstedtverfahren 369.
 — Anwendung zur Bestimmung organischer Substanz in Wässern 466.
 — Anwendung zur Wasserstoffperoxyd-titration 470. 471.
 — zur Prüfung des Oels 489
 Kaliumpermanganatoxydation des Methans zur Trennung von Wasserstoff 334.
 Kaliumpermanganattitration siehe Permanganattitration
 Kaliumpermanganat-Wasserstoffperoxydreaktion 463. 464
 Kaliumpersulfat-Zellulosereaktion 579.
 Kaliumplatinbildung 305.
 Kaliumquecksilberjodidlösung, Anwendung zum Nachweis des gebildeten Ammoniaks bei der Salpeterreduktion mittels Zink-Eisen 489.
 Kaliumsalze, Herzwirkung derselben 394.
 Kaliumsulfatwirkung auf die Bac. anthracis-Protease 295.
 — auf den mikrochemischen Natriumnachweis mit Ammoniumuranylacetat 312.
 Kaliumsulfat-Formaldehydreaktion 555. 556
 Kaliumsulfatgiftwirkung 294

Kaliumsulfatwirkung auf die Lösung des Zinks in Schwefelsäure 587
 Kalkmitfällung bei der Phosphorsäurebestimmung 584.
 Kalkwasserfällung der Aepfelsäure 258.
 — der Oxalsäure 258.
 Kalomelfällung bei der Sublimationsreduktion 582.
 Kalomel-Kochsalzkomplex 805.
 Kalomelprüfung auf Sublimatgehalt 428
 Kalometrische Bombe 858. 863—865.
 — Bombe, Anwendung für die Elementaranalyse 868—865
 Kalzium als Sikkativ 429.
 Kalzium-Ammoniumarsenat 589
 Kalziumbestimmung durch die Permannanganat-Oxalsäurereaktion 449.
 Kalziumchlorid als Kochsalzantagonist bei dem Kochsalzfißer 295.
 — als Kochsalzantagonist bei der Atmung der Seiegeler 295.
 — als Kochsalzantagonist bei der Erhaltung der Herzstätigkeit der Schildkröte 294
 — als Kochsalzantagonist bei der Kochsalzglykosemie 295.
 — als Kochsalzantagonist bei der Wiederherstellung der Erregbarkeit des Froschmuskels 295.
 — als Kochsalzantagonist bei Versuchen am *Gammarus pulex* 294
 Kalziumchloridwirkung auf die Azetchloramidumlagerung 288
 — auf die Gefrierpunktserniedrigung 288.
 — auf die Löslichkeit der o-Phthalsäure 288.
 Kalziumfällung durch Ammoniumsulfat 587.
 — durch Schwefelsäure 587.
 Kalziumhydroxydwirkung auf Azeton 89.
 Kalziumkaliumferrosyanidfällung, Beeinflussung durch Ammoniumsalze 801
 Kalziumkarbonatfällung 804.
 Kalziummitfällung 472 526. 527 594.
 — mit dem Trielphosphat 527.
 Kalziumoxalatlöslichkeit in Gegenwart von Magnesiumsalz 805.
 — in Säuren, Vermehrung durch Neutralsalz 287
 Kalziumoxalatwirkung auf die Manganoxalatfällung 526.
 Kalziumoxydwirkung auf die Kobaltaluminatbildung 585.
 Kalziumrhodanidfällung des Eiweißes in Gegenwart von Neutralsalzen 292.
 Kalziumsalze, Gegenwirkung derselben auf die Kochsalzwirkung bei der Ringlösung 294.

Kalziumsalze, Gegenwirkung derselben auf die Kochsalzwirkung beim Meerwasser 294
 — Gegenwirkung derselben auf die Strontiumsulfatausfällung 292
 — Gegenwirkung derselben auf die Wirkung mehrwertiger Anionen auf den Froschmuskel 291
 Kalziumsalz - Kaliumferrosyanidreaktion 801.
 Kalziumsalzwirkung auf die Ammoniaktetanie 295.
 — auf die Bac anthracis-Protease 295.
 — auf die Parathyreoidtetanie 295.
 — auf Kobragift 295
 Kalziumsulfatmitfällung durch Bariumsulfat 526.
 Kampfer, künstlicher 562
 — natürlicher 562.
 Kampferbildung aus Borneol 382.
 Kampfer-*o*-Oxymethylfurfurolreaktion 282.
 Kampfer-Vanillinsäurereaktion 562.
 Kampferzusatz bei der Schwefel-, Halogen- und Phosphorbestimmung mittels der kalorimetrischen Bombe 364
 Kamphenreduktion zu Isokamphen 508.
 Kampholkarbonsäure 206.
 Kanalstrahlenwirkung auf negative Kolloide 808.
 Karamelsierung von Dextrin 142.
 — von Milchsucker 57. 58. 142.
 — von Rohrzucker 142
 — von Stärke 142
 — von Traubenzucker 57. 58 142 161.
 Karbazol-Formaldehydreaktion 555
 Karbazolformel 507.
 Karbazolreduktion, katalytische 507
 Karbonsäurereaktionen mit Ammoniak oder Alkali 97. 98.
 — mit Metallammoniak und Wasserstoffperoxyd 97. 98
 — mit Wasserstoffperoxyd 98.
 — mit Zinnchlorid 97.
 — mit Zinnchloridammoniak 97.
 Karbonsäureesterverseifung 204. 205
 Karmin 548.
 Kasein-Milchsäurebindung, Verfolgung derselben durch die Wasserstoffionenbestimmungsmethode von Bredig-Frankel 132.
 Kassioli 570.
 Katalasemodelle 98. 99. 383 580.
 Katalasen 2. 98. 99.
 „Katalase“-Reaktion des Formaldehyds 383. 580.
 Katalasewirkung 299. 470 545. 546.
 — auf Wasserstoffperoxyd 299.
 — Beeinflussung durch Kochsalz 299.
 — des Blutes 545. 546.

- Katalysatoradsorption 284. 285
 Katalysatoren 2—5. 7—18. 19—24. 85.
 89. 43. 64. 65. 89. 95. 98. 101. 108.
 105. 118. 147. 160. 181. 182. 199. 242.
 248. 250. 252. 255. 281. 285. 282. 284
 bis 287. 289. 290. 305. 308. 310. 311.
 320. 323. 328. 344. 348. 351. 352. 356.
 357. 360. 361. 368. 365. 368. 369. 372.
 374. 376—381. 384. 394. 397. 411. 419.
 420. 424. 429. 432. 433. 436. 437. 440.
 444. 445. 447. 466. 469. 474. 475. 476.
 485. 487. 492. 495—500. 502. 509. 518.
 514. 515. 520. 523. 524. 536. 547. 551.
 553. 554. 561. 569. 582. 588. 591.
 — negative 536. 547. 553. 591 (siehe
 auch unter Katalyse, negative)
 — positive siehe Katalysatoren.
 Katalysatormenge, deren Bedeutung für
 die Reaktionsgeschwindigkeit 8. 31 bis
 34. 36. 37. 40. 41. 56. 68. 99—101.
 106—108. 113—132. 146. 199. 251.
 255—257. 282. 278. 279. 281—286.
 296. 307. 308. 474. 475. 551. 553.
 Katalysatormessung durch die Umsatz-
 vergrößerung in gleichen Zeiten 551
 Katalysatorregeneration 65. 98. 411.
 Katalysatorwirkung auf die Reaktions-
 bahn 255. 411
 Katalyse 1—8. 10—18. 32. 33. 56. 89. 95.
 99—101. 105. 107. 108. 118. 114. 118.
 128. 125. 126. 129. 130. 158. 157. 168.
 171. 179—185. 189. 190. 191. 194.
 196. 197. 198. 202. 204. 222. 238. 242.
 243. 244. 250. 252. 254. 255. 256. 261.
 262. 264. 265. 266. 270. 277. 280. 283.
 284. 287. 289. 290. 291. 294. 296. 301.
 305—309. 313. 318. 321. 323. 326. 335
 bis 344. 346. 347. 348. 351. 354. 361.
 365. 379—381. 385. 390. 392—397.
 401. 410. 411. 412. 419. 420. 423. 423.
 434. 435. 436. 452. 464. 467—470. 472.
 474. 477. 479. 481. 482. 485. 486. 488.
 495. 499—504. 508. 510. 511. 514. 515.
 518. 518—525. 527—532. 547—550.
 552. 554. 561. 575. 577. 582. 584. 586.
 588—592.
 — Definition 2. 6. 32. 65. 591.
 — durch Wasser siehe Beschleunigung
 durch Wasser und Verzögerung (Hem-
 mung) durch Wasser
 — negative 5—8. 10. 11. 14—28. 102.
 103. 181. 202. 204. 208. 220. 254. bis
 261. 276. 277. 289. 307. 314. 336. 529
 bis 547. 552. 553. 588—596
 Katalysebegriff siehe Katalyse, Defini-
 tion.
 Katalytische Beschleunigung siehe Kata-
 lyse.
 — Kenntnisse der Alchemisten 1
 — Kenntnisse der Iatrochemiker 1
 Katalytische Kraft 474 (siehe ferner
 Katalyse).
 — Wirkung siehe Katalyse
 Kathodenstrahlenwirkung auf positive
 Kolloide 303.
 Kationen, mehrwertige, Einfluß auf die
 physiologische Wirkung von Koch-
 salzlösung 294. 295.
 Kationenantagonismus 291. 292. 294. 295.
 Kationeneinfluß bei der Basenwirkung
 siehe Kationenkatalyse
 Kationenfällung des Arsensulfids 290
 Kationenkatalyse 284. 291
 Kationenwirkung auf anodisches Eiweiß
 293.
 — auf die Autorazemisation optisch ak-
 tiver Ammoniumsalse 267
 — auf Kolloide 290. 303
 Kautelen bei der Prüfung auf Blausäure
 nach der Guajak-Kupferreaktion 405.
 406. 407.
 Kautschuk, Altein desselben 380.
 — Beeinflussung des Kohlenstoff- und
 Wasserstoffbestimmung 380.
 Keimungsperiode bei der Permanganat-
 Oxalsäurereaktion 445. 447. 454.
 — bei der Permanganat Salzsäurereak-
 tion 454.
 Kephalin 196
 Kernische Umnfällung 63.
 Ketohydrofuranbildung aus Acetylen-
 pinakonen 421
 Keton-Aminreaktionen 523. 524. 525.
 Ketonbildung aus Säuren mittels Tho-
 riumoxyd 520
 — aus sekundären Alkoholen mittels
 Kupfer 412. 512
 — durch Saueranhydridspaltung 522.
 Ketone als Ranziditätsprodukte 227.
 Ketonhydratierung mittels Eisen 488.
 Ketonnachweis bei der Alkoholdifferen-
 zierung 412.
 Ketonreduktion mittels Platin und Was-
 serstoff 845.
 Ketosen, Reaktionsfähigkeit derselben
 61. 287
 Ketosereaktion mit Resorzin Salzsäure
 144.
 Ketotetrose 144.
 Ketoxysäurenbildung aus Peroxysäuren
 429.
 Ketoxystearinsäurenbildung aus Oelsäure
 429
 Kienblinachweis 573.
 Kieselfluorwasserstoffsäurefällung des Ba-
 riums 587.
 Kiesel säuremitfällung bei der Phosphor-
 säurebestimmung 584.
 — durch Aluminiumhydroxyd 494.
 — durch Eisenhydroxyd 494.

Kiesel säuremitfällung durch Zinkhydroxyd zur Ermüdung von Kiesel säurespuren 494.
 Kinetik, chemische 105 106. 270.
 Kirschgummispaltung 180.
 Kjeldahlsche Stickstoffbestimmungsmethode 184. 187 813. 327 419. 422. 467
 — Zuckerbestimmungsmethode 85. 142.
 Klärung mit molybdänsaurem Natrium bei der polarimetrischen Stärkebestimmung 166.
 — mit Phosphorwolframsäure bei der polarimetrischen Stärkebestimmung 166.
 Knallgas, Anwendung bei der Stickoxydulbestimmung 847.
 Knallgaskatalyse 848.
 Knallgaswirkung auf die Kohlenwasserstoffverbrennung 323
 — auf die Oxydation des Stickstoffs 323.
 Knappeche Zyanquecksilberlösung 67 bis 70 82. 538.
 Koagulation verdünnter Zinksulfatlösungen 291
 — verdünnter Zinksulfatlösungen, Hemmung derselben durch Alkalisalze 291.
 — von Eiweiß durch Alkohol 587.
 — von Hühnereiweiß oder Blutsaumeiweiß durch Wasserstoffperoxyd in Gegenwart von Kochsalz und Milchsäure 299.
 Koagulationszeit von Ziegenmilch 558.
 Koagulationszeitendifferenz als Maß für die Lichtintensität bei der Chymosinprobe von Jodlbaner 558
 Kobalt als Oxydationskatalysator 495 bis 499
 — als Palladiumträger 533.
 — als Reduktionskatalysator 495.
 — als Sauerstoffüberträger 495—499.
 — als Sikkativ 429.
 — als Zersetzungskatalysator 499. 500
 Kobaltanwendung bei der Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen und Eisenlegierungen 498.
 — bei der Bestimmung von Kohlensäure und Chlor 500.
 — bei der Lederverbrennung 498
 — bei der organischen Elementaranalyse 497. 498.
 Kobaltchlorürkondensationen 525.
 Kobaltferridcyanidfällung, Beeinflussung durch Ammoniumsalze 301.
 Kobaltgelb 548.
 Kobaltoxyd, Anwendung bei der Bestimmung von Kohlensäure und Chlor durch Zersetzung des bei der Absorption in Alkalilauge gebildeten Hypochlorits 500.

Kobaltmitfällung 471.
 Kobaltnitrat als Zuckerreagens 64.
 Kobaltnitratprobe auf Traubenzucker nach Sollmann 64.
 Kobaltoaluminatbildung 585
 Kobaltnitrat, Anwendung zur Wertbestimmung des Natriumperoxyds 500.
 Kobaltoxydregeneration bei der Reaktion mit Hypochloriten 499. 500
 Kobaltoxydulentbläuung durch peroxydhaltigen Aether 578.
 Kobaltoxydwirkung auf Chlorkalklösungen 499
 — auf die elementaranalytische Verbrennung und auf die Lederverbrennung siehe Kobaltanwendung
 — auf die reversible Kohlenoxydapaltung 497.
 — auf die Veraschung organischer Substanz 498.
 — auf die Verbrennung von Eisen und Eisenlegierungen 498
 Kobaltperoxyd als Zwischenprodukt bei der Einwirkung von Kobaltoxyd auf Hypochlorit 500.
 Kobaltstähle 495.
 Kobalttrioxyd als Zwischenprodukt bei der Einwirkung von Kobaltoxyd auf Hypochlorit 499 500.
 Kobaltwirkung auf die Ozonisierung des Sauerstoffs 495 496
 — auf die Wasserzerlegung 518.
 Kobertsche Vorschrift zur Herstellung des Phlorogluzinsalzsäure reagens 569. 570.
 Kobertsches Reagens 557.
 Kochprobe des Eiweißes, kombiniert mit Natriumsulfatfällung 299.
 Kochsalzlosung, physiologische 294
 Kochsalzvergiftung 294.
 Kochsalzwirkung auf den Nitratschweis durch die Indigoprüfung 297.
 — auf die Atmung der Seiegeleier 295.
 — auf die Azetaldehydfällung mittels Quecksilberoxyd 300.
 — auf die Campanische Zuckerprobe 288. 289.
 — auf die Ewanreaktion von Adamkiewicz 298 564
 — auf die Goldpurpurbildung 305.
 — auf die Löslichkeit des Kalomels 305.
 — auf die normalen und pathologischen fermentativen Prozesse 299
 — auf die Wasserstoffperoxyd- α -Naphthylaminreaktion 298.
 — auf die Wasserstoffperoxyd-Eiweißreaktion 299.
 — auf die Wasserstoffperoxydzersetzung mittels Katalase 299.

- Kodein-Arsenreaktion 482
 Kodein-Benzaldehydreaktion 561.
 Kodein-Eisenchloridreaktion 482.
 Kodein-Furfurolreaktion 230.
 Kodein-Hexamethylenetetraminreaktion 572
 Kodennachweis 280. 516. 578. 574.
 Kodenn-Salpetersäurereaktion 482.
 Kodeintennung von Morphin 574.
 Koexistenz von Ozon und Untersalpetersäure in trockener Atmosphäre 848.
 Kofermente 102
 Kohlendioxydreaktion, katalytische, mittels Nickel 508.
 Kohlenhydratkomplex in Eiweißkörpern 288.
 Kohlenhydratreaktion mit Orzonn-Salpetersäure 145.
 Kohlenhydratspaltung 104 105. 144 bis 171. 222 226. 230—238 287—243.
 — durch Glyzein 166.
 Kohlenoxyd als Palladiumgift 317. 341
 — als Plattingift 848 844.
 Kohlenoxydabsorption durch ammoniakalische Kupferchloridlösung 50. 880. 341.
 Kohlenoxydabsorption aus Furfurol mittels Nickel 487.
 Kohlenoxydabsorptionen mittels Eisen 486. 487
 Kohlenoxydbestimmung 317. 318.
 — in Zimmerluft 318.
 — neben Methan in den Brandwettern 818.
 Kohlenoxydbildung aus Pyrogallol (Störung bei Gasanalysen) 50. 420.
 Kohlenoxyd-Hämoglobinverbindung 460.
 Kohlenoxydnachweis in Spuren in der Luft 818.
 Kohlenoxydoxydation durch Kupferchlorid-Palladiumchlorür 318.
 — durch Palladiumazetat 318
 — durch Palladiumchlorür 318
 — in der Luft, Hemmung derselben durch Kohlensäure 318.
 Kohlenoxyd-Palladiumsalzreaktion 318.
 Kohlenoxydreduktion 345 508.
 — katalytische, mittels Nickel, Anwendung zur Leuchtgasfabrikation 508.
 Kohlenoxydspaltung, reversible 497.
 Kohlenoxyd-Wasserstoffreaktion, Kohlenoxyd-Wasserstoffreaktion, Kohlenstoff-Wasserstoffreaktion siehe Kohlenoxyd-, Kohlensäure- und Kohlenstoffreduktion.
 Kohlenoxydwirkung auf Platin 537. 588
 Kohlensäureabsorption 815. 317. 318. 319. 321. 342 861 (siehe auch Absorption von Kohlensäure).
 — bei der Elementaranalyse 861.
 Kohlensäurebestimmung, titrimetrische 400. 401.
 Kohlensäurebildung aus Alkohol mittels Platin 856.
 — aus Glukuronsäure bei der Destillation 228.
 — bei der Spaltung des dissoziierten Oxaleessigsäurephenylhydrazons 255. 256
 — durch Säureanhydridspaltung 522.
 Kohlensäure- und Chlorbestimmung 500.
 Kohlensäureentwicklung aus einer Lösung von oxalsaurem Uranoxydammoniak 552.
 Kohlensäurereduktion 839. 845. 508.
 — in den Pflanzen 389.
 — mittels Palladiummoor 389.
 Kohlensäurerückbildung 381 (siehe auch Rückbildung der Kohlensäure).
 Kohlensäureveränderung durch Neutralsalz 281
 Kohlensäurewirkung auf die Kohlenoxydoxydation in der Luft 818
 — auf die Reduktionsgeschwindigkeit der Salpetersäure bei Anwendung des Kupferzinkpaares 414.
 Kohlensäures Ammon, Darstellung nach Grouven 485. 486
 Kohlenstoffbestimmung auf nassem Wege 422
 — im Graphit 351. 352.
 — im Stahl 484. 485.
 — in Eisen und Eisenlegierungen 498. 499.
 — in Ferro-Chrom und Mangan 485
 — in hochhaltigen Eisenlegierungen 484.
 — in organischen Substanzen siehe organische Elementaranalyse.
 — mittels der kalorimetrischen Bombe 363
 — nach Frankland 415
 Kohlenstoffgehalt bei der Eisenverbrennung im Sauerstoffstrom 484 485.
 Kohlenstoffoxydation, gesteigerte, im Bessemerbad 585
 Kohlenstoffreduktion 508
 — katalytische, mittels Nickel 508.
 Kohlenstoffverbrennung im Eisen 484. 485.
 Kohlenwasserstoffabsorption durch Bromwasser 342.
 — durch rauchende Schwefelsäure 342. 343.
 Kohlenwasserstoffbestimmung 815—817.
 — in der Grubenluft 315
 Kohlenwasserstoffbildung aus Ketonhydrazonen 413.
 Kohlenwasserstoffdehydratation 513.
 Kohlenwasserstoffnachweis in der Grubenluft 315.

Kohlenwasserstoffprüfung auf Reinheit mittels der Formolbildung 560
 Kohlenwasserstoffspaltung mittels Eisen 412.
 — mittels Kupfer 410.
 — mittels Nickel 410
 Kohlenwasserstoffreduktion mittels Platin und Wasserstoff 345.
 Kohlenwasserstoffverbrennung 315—317
 Kohlenwasserstoffzersetzung mittels Eisen 487
 Kohleverbrennung im Platintiegel 351. 352. 354 357.
 — mittels Kobaltoxyd 496 497.
 — mittels Platinmetallen 351—354 356 357
 Kokainreaktion von Reichard 95.
 Koksverbrennung im Platintiegel 352
 — Beschleunigung durch Silberpulver 352.
 Kolbe Berthelotsche Ozonisierungsröhre 332.
 Kolchizinabscheidung als Gel 260.
 Kolchizinanwendung zum Nachweis fester Säuren 574.
 Kolchizinsalze, organische, als Hydrosol 259.
 Kolloidale (kolloide) Metalle 66. 99. 335. 338—343
 — Metall- und Metalloxydlösungen, Darstellung derselben 335
 Kolloidales (kolloides) Gold bei der Agostinischen Traubenzuckerreaktion 66.
 — Palladium 334. 335 338 341. 342. 333 (siehe auch Palladium, kolloidales)
 — Palladium als Lösungsmittel für Wasserstoff 334. 335. 338.
 — Palladium, Anwendung zur Trennung des Wasserstoffs von gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, Kohlenoxyd und Kohlensäure 342.
 — Palladium, Anwendung zur Trennung des Wasserstoffs von Kohlenoxyd 341.
 — Palladium, Anwendung zur Trennung des Wasserstoffs von Methan, Äthylen und Kohlensäure 334.
 — Palladium, Anwendung zur Trennung des Wasserstoffs von Paraffinkohlenwasserstoffen 342
 — Palladium, Anwendung zur Trennung des Wasserstoffs von Sauerstoff und Stickstoff 341.
 — Platin 340—343. 350. 346.
 — Platin als Vermittler von Reduktionen 340—343.
 — Platin, Wirkung auf Wasserstoffperoxyd 350.

Kolloidales Silber bei der Leyschen Probe der Honiguntersuchung 66.
 Kolloidbeeinflussung durch α - und β -Strahlen des Radiums 303.
 — durch die elektrolytische Lösungstension der einwirkenden Ionen 304.
 — durch entgegengesetzt geladene Kolloide 303.
 — durch Hydroxylionen 29. 30.
 — durch Kathoden- und Kanalstrahlen 303.
 — durch mehrwertige Anionen (Sulfat, Zitrat) 29. 303.
 — durch Metallsalzkatzen 30. 303.
 — durch Wasserstoffionen 29. 30.
 — physiologische, durch Ionenwirkungen 312.
 Kolloide, Beeinflussung des Alterns 102.
 — protoplasmatische, Umladung derselben 294.
 Kolophoniumsauerstoffabsorption 434.
 Kolorimetrische Bestimmung 38. 193 bis 195. 297 (siehe auch Bestimmung, kolorimetrische).
 — Bestimmung des Indigblaus 198. 194.
 — Bestimmung des Indigrotes 195
 — Bestimmung kleiner Eisenmengen in Kupferlegierungen 297.
 — Traubenzuckerbestimmung mit Fehlingscher Lösung 88
 Kombination der Verfahren von Mitscherlich und Dussard für den Nachweis des Phosphors 341. 342.
 — von Sauer- und Invertasewirkung auf Rohrzucker 137
 Kombinationswirkung von Glyzein und NaCl oder NaHCO₃ auf Dextrin 152
 — von Kupfersulfat und Quecksilber auf die Trocknung der Öle 550
 Kompensation der Anionenwirkung durch Kationen 289. 290.
 — von Fehlern bei der Bariumsulfatbestimmung 526
 — von Fehlerquellen bei der Düngemittelanalyse 592
 Komplexbildende Anionen als Fehlerquelle bei der Manganbestimmung nach Volhards Prinzip 468
 Komplexbildner und komplexe Verbindungen (Aluminium-, Eisen-, Kupfer-, Kadmium-, Zirkon- und Uransalze, Bleisulfat, Molybden- und Wolframsäure, Phosphorwolframsäure) 37. 63.
 Komplexbildung als Ursache der zersetzungsbegünstigenden Wirkung auf das Jodkalium-Bromsäuregemisch 590
 — als Ursache von Fällungshinderungen 590. 591 592.
 — als Ursache von Verzögerungen 312 550—592.

- Komplexbildung aus Rohrzucker und Phosphat** 818
- der Kadmiumhalogenide und katalytische Wirkung 525.
 - des Ferrokations und des Zitratanions als Ursache der Paralyse der Ferrosalzwirkung auf die Guajakonsäure 476.
 - mit Manganoxyd als Ursache einer Vermehrung der Reaktionszeit bei der Permanganat-Oxalsäurereaktion 448. 446.
 - mit Salzsäure bei der Permanganat-Salzsäurereaktion 454.
 - mit schwachen Säuren beim Eisenchlorid-Wasserstoffperoxydsystem 477.
 - Einfluß der Komplexbildung auf dessen Aktivität 477
 - mittels Glycerin und Glukose als Ursache von Fällungshemmungen 590.
 - peroxydartige, zwischen Chromsäure und Oxalsäure 588
 - von Blutbestandteilen mit Blausäure 546.
 - von Blutbestandteilen mit Wasserstoffperoxyd 546.
 - von Eisen mit organischen Säuren 526.
 - von Jodionen 264. 265. 276.
 - von Jodionen mit anorganischen und organischen Peroxydkatalysatoren 265.
 - von Jodionen mit Hämoglobin 265.
 - von Jodionen mit Jod 264
 - von Jodionen mit Quecksilber 276
 - von Jodionen mit Quecksilberjodid 264.
 - von Jodionen mit Quecksilbersalzen 264.
 - von Magnesiumsalzen mit Ammoniumsalzen 802.
 - von Oxydsäuren und Verhalten gegenüber Permanganat 445.
 - zwischen Bromwasserstoff und Bromid 288.
 - zwischen Ferrosulfat und Wasserstoffperoxyd 481.
 - zwischen Neutralsalzen und katalysierenden Säuren 288
- Komplexe Manganoxalate** 446. 447. 449.
- Manganoxalate, Bildung derselben 446. 447.
 - Manganoxalate, Zerfall derselben 446. 447. 449.
 - Verbindungen zwischen Platin bzw. Palladium und dem zu reduzierenden Stoff 340
- Komplexionen** 22. 23. 24. 284.
- Komponenten des Meerwassers** 294.
- Konchininnachweis** 101.
- Kondensationen mit Aluminiumchlorid** 525.
- mit Bromzink 525.
 - mit Chlorzink 523—525.
 - mit den Chloriden des Mangans, Kobalts und Nickels 525.
 - mit Furfur und Furfurolderivaten 211—249.
 - mit anderen Aldehyden 249.
 - mit Jodzink 525
 - mit Kupferchlorid 525.
 - mit Rhodanchlorzink 525.
- Kondensationskatalysen** 88—41. 194. 198 bis 249. 410. 411. 575
- Kondensationsphase der Reaktion von Aminen mit Ketonen** 523.
- Kondensationsrohr für die Reduktionsprodukte bei der katalytischen Hydrierung** 509
- Kongorotreaktion auf freie Salzsäure** 124.
- Königswasserbeeinflussung durch Chlor** 547.
- Königswasserlösung von Platin, Verhalten derselben im Licht** 855
- Konjugierte Kupfer-Eisenkatalyse** 419
- Konkurrierende Reaktion bei der Chlorzinkwirkung auf Azetophenon und Phenetidin** 524
- Konstanten der Esterifikation siehe Geschwindigkeitskonstante der Esterbildung.**
- der Mangano-Oxalsäuredissoziation 447
- Konstitution, Beeinflussung der Färbung** 48. 49.
- Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit 20—23. 204—206.
 - des Benzolkerns 345.
 - des Sesamols 565.
- Konstitutionsaufklärung durch katalytische Hydrierung** 345. 502—504.
- Bedeutung für die Benzol- und Naphthalinformel 345.
 - Bedeutung für die Feststellung von Formeln hydroaromatischer Verbindungen 345
 - von Eiweißkörpern durch Saurespaltung 183.
- Konstitutionsbestimmung** 44. 549.
- organischer Körper 549.
- Konstitutionseinfluß auf die Esterbildung** 199. 203—206.
- auf die Esterverseifung 204—206.
- Konstitutionsformel der Ameisensäure** 568.
- des Äthylbenzols 510.
 - des Äthylzyklohexans 510.
 - des Akridins 506.
 - des Äzetophenonamils 525.

- Konstitutionsformel des Chinolins 506
507.
- des Cholins 569.
 - des Dulzins 572
 - des Formaldehyds 557.
 - des Formaldehydperoxyds 558
 - des Furans 507.
 - des Indigos 582.
 - des Indols 507.
 - des Iastins 582.
 - des Isokamphens 508.
 - des Karbazols 507.
 - des Limonens 510
 - des Linalools von Tiemann-Semmler 508.
 - des Methylisopropyläthylens 512.
 - des Methylketols 507.
 - des Methylorthotoluidins 507
 - des Phenylazetyls 510.
 - des 2-Phenylindols 525.
 - des Pinakolnalkohols 512.
 - des Sahyaldehyds 561.
 - des Skatols 507.
 - des Stilbens 510.
 - des Styrols 510.
- Kontaktelctrische Kräfte 531.
— Theorie von Schade 530
- Kontaktöfen 846
- Kontaktreaktionen, pyrogenetische 584.
- Kontaktschicht aus Mohr, Wiesenkreide und Töpfen 486.
- Kontaktstern, Anwendung beim Dampstettverfahren 369
- Kontaktsubstanzen 2. 84 (siehe auch Katalysatoren).
- Kontaktwirkung 82. 84 (siehe auch Katalyse)
- Kontraktion bei der Diazetonalkoholbildung 89. 40. 41
- Kontrolle der Zusammensetzung der Aetzklöps 583.
- Kontrollierung der Verbrennungstemperatur 498.
- Konzentration der undissoziierten Moleküle von Säuren und Basen, Bedeutung derselben für die durch Säuren und Basen beschleunigten Prozesse 284.
- der Wasserstoffionen, Bedeutung für die Reaktionsgeschwindigkeit der durch Säuren beschleunigten Prozesse 284
- Konzentrationsbestimmung der Jodionen siehe Bestimmung der Jodionen.
- der Wasserstoffionen siehe Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration
- Konzentrationseinfluß auf das Reduktionsverhältnis der Zucker zur alkalischen Kupferlösung 82. 83
- auf die Muskelwirkung des Chlorkaliums 295. 296.
- Konzentrationsoptimum für die Neutralisationsbeschleunigung des Rotationsrückganges von Glukoseanhydrid 280.
- Kopfeisches Verfahren der organischen Elementaranalyse mittels Platin 857 bis 859
- Kopieren, photographisches, von Feinkräutern mittels der Antimonwasserstoff-Schwefelreaktion 551.
- Koppelung der Permanganatreduktionen 445. 448. 450
- Korrektionsfaktor bei dem Verfahren von Meineke für die maßanalytische Bestimmung des Mangans 460.
- Kottonol-Anilinreaktion 567. 568
- Kottonolreduktion, katalytische 501.
- Kratokbohnen 408.
- Krauseminzöl 570
- Kreatinhydratisierung 198. 199.
- Kreatinbildung aus Kreatinin 42. 81.
- Kreatinin 42. 48. 45. 46. 70 77 81. 199
- Kreatininbildung aus Kreatin 198. 199.
- Kreatinin Chlorzink 199.
- Kreatininhydriolyse 42. 81.
- Kreatininnachweis 45. 46. 81. 199.
- durch die Trommersche Probe 81.
 - von Jaffé 46.
 - von Weyl 45. 46. 199
- Kreatininwirkung auf den Ausfall der Trommerprobe 43.
- auf die Quecksilberjodidjodkalium- und die Quecksilbercyanidlösung 70
- Kreatinoxidation durch Kupferoxydammoniak 94.
- Kreissche Reaktion 228. 229. 249. 365 bis 569. 578. 579
- Kreosol-Kuprisalreaktion auf Blausäure 408
- Kreosotwirkung auf das Phosphorleuchten 540.
- Kristallinische Spaltprodukte der Eiweißkörper 183.
- Kriterien für die Beurteilung der Fieschen Reaktion 238. 240. 242.
- Kriterium für die Reinheit des bei der Titerbestimmung von Permanganat benutzten Mangansulfats 449
- Krobersche Tabellen 213. 214 223.
- Krotonaldehyd 88.
- Krotonolreduktion, katalytische 501.
- Kryoskopische Untersuchung von Honig 156
- Kunsthonignachweis siehe Fiesche Reaktion und Honiganalyse.
- Kupenkäse 582.
- Kupfer als Aktivator von Metallen bei Reduktionen 413—418.
- als Palladiumträger 583.
 - als Sikkativ 429 430. 432. 435.

- Kupferanwendung zur Prüfung der Oele 410.
- zur Prüfung von Leuchtgas auf Schwefelkohlenstoff 401
- Kupferazetat als Reagens auf Traubenzucker 79.
- Kupferbestimmung durch Traubenzuckerreduktionsprobe 90.
- Kupferchloridkondensationen 525.
- Kupferchlorur als Absorptionsmittel für Phosphorwasserstoff 542. 543.
- Kupferchlorurlösung in Salzsäure als Absorptionsmittel für Sauerstoff 370.
- zur Absorption des Kohlenoxyds 380
- Kupferchlorürwirkung auf Diazokörper 413.
- Kupferdiabnetz als Sauerstoffüberträger in der Verbrennungsröhre 380
- Anwendung als Kontaksubstanz bei der Stickoxyd-Ammoniakreaktion 384
- Kupferdrahtnetz- und Kupferoxydwirkung auf die pyrogenen Umsetzungen in der Verbrennungsröhre 381
- Kupferdraht, rotglühender, als Beschleuniger von Gasverbrennungen 379. 380.
- Kupfer-Eisenkatalyse, konjugierte 419.
- Kupferfällung aus Kupfersalzlösungen durch Eisen 252. 480.
- Kupferhalogenwirkung auf Hydrazine und Hydrazone 413.
- Kupferionenkatalyse der Tetrathionatbildung aus Wasserstoffperoxyd und Thiosulfat 8. 275.
- Kupferlösung in Salpetersäure, Beeinflussung durch Kalium-, Rubidium- und Cäsiumnitrat 472.
- Kupferlösungen für die Ermittlung von Zucker 43 56. 59. 63. 65—68 74—91 188 189. 141. 142. 146 149 152. 156. 159 162. 168. 169. 170. 176
- Kupferkalkumcyanid als Katalysator der Pseudomorphbildung 95
- Kupferlegierungen, Bestimmung von Eisen in denselben 297.
- Kupfermethylung 471 494. 595
- durch Eisen 494.
 - durch Kadmium 595
- Kupfernachweis im Wasser durch die Guajak-Kupferreaktion 405.
- Kupferoxyd als Katalysator der Zuckerverzersetzung 35.
- als Sauerstoffspeicher bei der Verbrennung 372. 378.
 - als Sauerstoffüberträger 379
 - Anwendung in der Gasanalyse 400 401
 - Anwendung in der organischen Elementaranalyse 397—399.
- Kupferoxyd, Anwendung zur Ermittlung von Spuren brennbarer Gase 400. 401.
- Anwendung zur Verbrennung flüchtiger organischer Substanzen bei der Quecksilberbestimmung im Harn 253
 - Anwendung zur Verbrennung organischer Substanzen 253 377—399.
 - Anwendung zur vollständigen Verbrennung des Kohlenstoffs zu Kohlensäure bei der Kohlenstoffbestimmung im Eisen 485.
 - palladiertes, zur Verbrennung von Gasen 317.
- Kupferoxydammoniak 93—95. 97—99
- Kupferoxydammoniakverwendung in der Technik 99.
- Kupferoxydammoniakwirkung auf Harnsäure 94
- auf Kreatin 94.
 - auf Morphinealze 94 95.
 - auf Wasserstoffperoxyd 97. 98.
 - auf Zellulose 98. 99.
- Kupferoxydasbest, Anwendung bei der Elementaranalyse 380
- Anwendung im automatischen Verbrennungssofen 380.
 - Anwendung im Kupferschen Ofen 380
- Kupferoxydersatz durch Kobaltoxyd bei der Elementaranalyse 497. 498.
- Kupferoxydhaltiger Baux als Zuschlag bei der Kohlenstoffverbrennung in Eisen 485.
- Kupferoxydpulver als Zusatz zum Platin beim Deunstetdverfahren 378.
- Kupferoxydregeneration bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom 379.
- Kupferoxydsphale, Anwendung bei der Elementaranalyse 380.
- Kupferoxydulabscheidung aus Kupfersulfatlösungen durch alkalihaltige Pikrotoxinsäure 98
- aus Kupfersulfatlösungen durch Chloroform 98.
- Kupferoxydulhydratbildung bei der Reduktion von Kuprihydroxyd durch Kreatinin, Glykozyamidin, Glykozyamin und andere reduzierende Harnbestandteile 81. 82.
- Kupferoxydulwirkung auf die Formaldehydumsetzung zu Methylalkohol und Ameisensäure 43
- Kupferoxydwirkung, Anwendung bei der Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen auf nassem Wege 422 423.
- auf Chlorkalklösungen 499.
 - auf die Eisenverbrennung 498.
 - auf die Methanverbrennung 378
- Kupferperoxyd als Katalysator 98.

Kupferphosphatwirkung auf Phosphor 409.
 Kupferphosphat als Sauerstoffüberträger 409.
 Kupferpulverwirkung auf Diazokörper 418.
 Kupfersalzoxydation, Wirkung auf die Sulfidoxydation 464.
 Kupfersalz-Pyrogallolreaktion 298.
 Kupferspirale, Anwendung für den Nachweis von Methylalkohol in Äthylalkohol 402.
 — Verhalten derselben in Ammoniakdämpfen 412.
 Kupfersulfat, Anwendung für den Salzsäurenachweis 562.
 Kupfersulfatlösung, ammoniakalische, Anwendung in der toxiologischen Analyse 94 95.
 — ammoniakalische, zum Nachweis von Kokain 95.
 — ammoniakalische, zum Nachweis von Morphin 94. 95.
 — ammoniakalische, zum Nachweis von Phenol 95.
 — ammoniakalische, zum Nachweis von Pikrinsäure 95.
 — schwefelsäure, Anwendung zur Absorption von Äzetylen 550.
 Kupfersulfat + Quecksilberwirkung auf die Trocknung der Öle 550.
 Kupfersulfat-Wasserstoffperoxyd, Wirkung auf Chinin und Konchimin 101.
 Kupfersulfatwirkung auf das Phosphorleuchten 542.
 — auf die Eisenkatalyse der Wasserstoffperoxyd-Jodkammerreaktion 419. 479.
 — auf die Ferrosulfatkatalyse der Wasserstoffperoxyd-Jodzinkreaktion 419.
 — auf die Kobaltnitratkatalyse von Hypobromitlösungen 499.
 Kupfervergiftung bei katalytischen Hydrogenisationen 419.
 Kupferwirkung, aktivierende, auf die Kohlenwasserstoffzersetzung mittels Eisen 412.
 — auf Äthylalkohol 511.
 — auf Alkohole 411. 412. 487. 511 512.
 — auf arsenwasserstoffhaltigen Wasserstoff 413.
 — auf Äzetylen 410. 411.
 — auf chemische Zersetzungen 486.
 — auf die Ameisensäurezerlegung 512.
 — auf die Guajak tinktur 530.
 — auf die Nitrogruppe am Benzol, Naphthalin oder Chlorbenzol in Gegenwart von Wasserstoff oder Wassergas 511.
 — auf die Oxydationsgeschwindigkeit des Zuckers 483. 484.

Kupferwirkung auf die Reaktionsfähigkeit anderer Metalle 489.
 — auf die Reduktionsfähigkeit des Zinks bei der maßanalytischen Bestimmung von Ferriessen mit KMnO_4 413. 414.
 — auf die Reduktionsfähigkeit des Zinks bei der Bestimmung der Chlorate 417. 418.
 — auf die Reduktionsfähigkeit des Zinks bei der Bestimmung der Jodate 418.
 — auf die Reduktionsfähigkeit des Zinks bei der Bestimmung der Nitrate und Nitrite 414. 415. 418.
 — auf die Reduktion der Seitenkette an Benzol, Naphthalin und Chlorbenzol 511.
 — auf die Reduktion von Kohlenoxyden 511.
 — auf die Reduktion von Limonen 510.
 — auf die Reduktion von Methylcyklohexen 510.
 — auf die Reduktion von Stilben 510.
 — auf die Reduktion von Styrol 510.
 — auf die Reduktion von Zyklohexen 510.
 — auf die Seitenkette bei der katalytischen Hydrierung 510. 511.
 — auf die Spaltung des Benzylalkohols in Benzaldehyd und Wasserstoff 512.
 — auf die Trocknung der Öle 550.
 — auf Isopropylalkohol 512.
 — auf Kohlenwasserstoffe 410. 411 412.
 — auf primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole 487 512.
 — auf quecksilberhaltigen Harn 253.
 Kupferzinkpaar, Anwendung zur Bestimmung der Chlorate und Perchlorate 417. 418. 522. 523.
 — Anwendung zur Bestimmung der Nitrate und Nitrite 414. 415.
 — Wirkung auf Chlorate 522. 523.
 — Wirkung auf Perchlorate 522. 523.
 — Wirkung auf Salpetersäure 522.
 Kuprenbildung 410. 411.
 Kuprenkonstitution 410. 411.
 Kupridcyanverbindung als Zwischenprodukt bei der Guajakkupferreaktion und verwandten Reaktionen auf Blausäure und Zyanide 407.
 Kuprihydroxydfällung durch Alkalien 805.
 Kuprisalz-Guajakolreaktion auf Blausäure 408.
 Kuprisalz-Guajakreaktion auf Blausäure 402—408.
 — Vieldeutigkeit derselben 403—405.
 Kuprisalz-Kresolreaktion auf Blausäure 408.
 Kuprisalz- α -Naphtholreaktion auf Blausäure 408.

- Kuprisalz - Phenolphthaleinreaktion auf Blausäure 408
 Kuprisalz - Verätrylaminreaktion auf Blausäure 408.
 Kuprisalzwirkung auf Guajak tinktur 474.
 Kurkumapapierprobe der Borsäure 308.
 309
 — Empfindlichkeitsteigerung durch Salzsäure 309.
 — Hemmung durch Salze 308.
 Kurvenflexionspunkt bei der Permananganat Oxalsäurereaktion 441. 442 445
- Lackbaumlakase 438.
 Lackmuspapier, Anwendung zum Nachweis des gebildeten Ammoniaks bei der Salpeterreduktion mittels Zink-Eisen 439
 Lackmuserduktion 71.
 Lafons Reagens (alkoholhaltige Schwefelsäure + Eisenkolloid) 295
 Lagranges Lösung als Reagens auf Traubenzucker 75.
 Laktase als Sikkativ 438.
 Laktasewirkung auf Milchsucker 140
 Laktanbildung 198.
 Lakton der Glukonsäure 228
 Laktoseanwendung zum Nachweis von Skatol und Indol 235.
 Laugeneiweiß 298.
 Lävulinsäurebildung aus Zucker 56. 241.
 Lävulosebestimmung, indirekte, in Invertzucker 237. 238
 Lävulosenachweis 144. 145. 238—243.
 Lävulose-Vanilinsalzsäurereaktion 562
 Lävulosezerstörung mit konzentrierter Salzsäure 155.
 Leberdiastase siehe Leberferment.
 Leberferment 172—174
 Leberfermentbeeinflussung durch Säuren 178 174.
 Lebertoxanreduktion, katalytische 501
 Ledebursche Vorschrift siehe Vorschrift von Ledebur.
 Lederverbrennung mittels Kobaltoxyd 498
 Legalsche Azetonprobe 45.
 Lehmannsche Zuckerbestimmungsmethode 89
 Leimöl 211. 424. 426—431. 434. 435. 437. 501. 576
 Leimöle, Jodzähl 426.
 — Refraktionszahl 426
 — spezifisches Gewicht 426.
 Leimölfirmenverfälschung mit Haizblen 434. 435
 — Nachweis derselben 434. 435.
 Leimölperoxyde, Bildung unter dem Einfluß von Ultraviolett 437.
 — Wirkung auf den Trockenprozeß 437.
- Leimölreduktion mittels kolloidalem Pal-ladium 501.
 — mittels Nickel 501.
 Leimölsäure 426
 Leimöl-Schwefelsäurereaktion 576.
 Leimöltrockenzeit 428—431
 — Beeinflussung durch die Schichtdicke 428. 429.
 — Beeinflussung durch Licht 429 430.
 — Beeinflussung durch Sikkative 428 bis 431
 Leimölverfälschung, Nachweis derselben 426. 434. 435.
 Leiter der Elektrizität 254.
 Leitfähigkeit, elektrische, Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration aus derselben 283.
 — elektrische, Bestimmung des Dissoziationsgrades 308.
 — elektrische, der Säuren und Reduktionsbegünstigung 254.
 — elektrische, Proportionalität mit den Differenzwerten der Gesamtgeschwindigkeit und der durch die undissoziierten Moleküle bedingten Teilgeschwindigkeit 284
 — elektrische, Zu- oder Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit mit derselben 308
 Leitfähigkeitswasser 119.
 Leuchten des Phosphors 538. 540 bis 545.
 Leuchtgasfabrikation aus Kohlenoxyd 508
 Leuchtgasherstellung aus Wassergas nach Sabatier-Senderens 501.
 Leuchtgasnachweis mittels Platinschwamm 323.
 Leuchtgasreinigung durch Eisenoxyd 485.
 — durch Platinmetalle 323.
 Leuchtproben zur Ausmittlung des Phosphors 540—545.
 Leucmansolierung 201. 202.
 Leydner Flaschenentladung 814.
 Leyeche Probe 66.
 Leyeches Reagens 300.
 Lezithinfällung mittels Salzsäure, Hemmung derselben durch Neutralsalze 392.
 Lezithinglukosid siehe Jecorin.
 Lichtechtheitsprüfung 548. 549
 Lichtempfindlichkeit als Folge von Verunreinigungen 547. 548.
 Lichtempfindlichkeitsprüfung 547. 548.
 Lichtintensitätsmessung siehe Messung der Lichtintensität
 Lichtkatalyse 547—554.
 Lichtnormale 551
 Lichtwirkung auf Chymosin 553

Lichtwirkung auf Fette und Öle 229.
 565 566. 567.
 — auf Firnisfärbung 548.
 — auf Jodide 553 554.
 — auf Mangansulfatpapier 554.
 — auf Sesamöl 227.
 — auf unterchlorigsaures Natron 550.
 — auf den Trockenprozeß der Öle 549
 — auf die Azetylenabsorption durch
 schwefelsaure Kupfersulfatlösung 550.
 — auf die Bromsilberplatte 532.
 — auf die Fichtenholzspanreaktion des
 Phenols 550.
 — auf die Guajaktnktur 402
 — auf die Gutzeitische Arsenprobe 550.
 — auf die Ligninreaktion der Phenole
 550.
 — auf die Reaktionsordnung der Jod-
 wasserstoffsersetzung 553
 — auf die Schwefelantimonbildung aus
 Antimonwasserstoff und Schwefel 551.
 — auf die Silberhalogenide 532 547.
 — auf die Sublimat-Ammoniumoxalat-
 reaktion in Abwesenheit von Sauer-
 stoff 552. 553.
 — auf die Sublimat-Ammoniumoxalat-
 reaktion in Gegenwart von Sauerstoff
 552 558
 — auf die Sublimatreduktion durch Am-
 moniumoxalat im Licht 552
 — auf die Zersetzung von Eisenchlorid
 552.
 — auf die Zersetzung von organischen
 Eisensalzen 552.
 — auf die Zerstörung des Trauben-
 zuckers 550
 — invertierende, auf Rohrzucker 121.
 — reduzierende, auf Molybdänsäurelö-
 sung 551. 552
 — sikkative 549. 550
 Liebensche Azetonprobe 44 45
 Liebermannsche Reaktion 284.
 Liebig-Wöhlersche Ferrosalz-Alloxan-
 reaktion 96
 Lignin-Anilinreaktion 567 568
 Lignin-Benzidinreaktion 567.
 Ligninnachweis in Papier durch salz-
 saures Benzidin 567
 Lignin-Naphthoresorzinreaktion 567.
 Lignin-p-Nitranilinreaktion 570
 Lignin-Oxyhydrochinonreaktion 567.
 Lignin-Phlorogluzinreaktion 567 570
 Lignin-Pyrogallolreaktion 567.
 Ligninreaktion der Amine 560. 567. 568
 570.
 — der Phenole 550. 567. 570.
 Lignin-Resorzinreaktion 567.
 Lignin-Sesamolreaktion 567
 Lignozellulosereaktion mittels Anilin-
 sulfat und Schwefelsäure 567

Lignozellulosereaktion mittels p-Nitr-
 amin-Salzsäure 570
 — mittels Phlorogluzin Salzsäure 570.
 Limonenformel 510
 Limonenreduktion, katalytische, mittels
 Kupfer 510
 — katalytische, mittels Nickel 510.
 Limonenumwandlung in Isopren 382
 Linaloolkonstitution 508.
 Linaloolreduktion zu 2-6-Dimethyloktan-
 ol-6 durch katalytische Hydrierung
 508.
 Lindemannsche Absorptionmethode für
 den Sauerstoff, mittels Phosphor 589.
 578.
 Lindetache Formel 149.
 Lintnersche Druckflasche, Anwendung
 bei der Rohrzuckerbestimmung 52.
 Lintners Pentosanverfahren 222
 Lipochromreaktion 517 518.
 — Ausfall derselben bei Baumwoll-
 samenöl 518
 — Ausfall derselben bei Eidnussöl 518.
 — Ausfall derselben bei Kokosfett 518.
 — Ausfall derselben bei Olivenöl 518
 — Ausfall derselben bei Sesamöl 518.
 — Ausfall derselben bei Soßmalz 518.
 — Empfindlichkeitsgrenze derselben 518.
 Lipoidbestimmung 196 197.
 Lipoidspaltung durch Säuren 196. 197
 Lipperts Vorschrift für die Prüfung der
 Öle auf Trockenfähigkeit mit Kupfer-
 pulver als Sikkativ 432
 Lippmannphänomen 580.
 Liquor ferri sesquichlorati, Anwendung
 für den Azetesäurenachweis 297.
 — ferri sesquichlorati, Anwendung zum
 Pentosenachweis im Bielschen Reagens
 220.
 Lithiumchloridwirkung auf die Azet-
 chloranilidumlagerung 287 288
 — auf die Gefrierpunktniedrigung
 287. 288.
 — auf die Löslichkeit der o-Phthalsäure
 287. 288.
 Livaches Vorschrift für die Prüfung der
 Öle auf Trockenfähigkeit mit Blei
 als Sikkativ 430 432
 Löbflkrautöl 570.
 Logarithmische Formel für den Kalum-
 permanganatverbrauch bei der Reak-
 tion mit überschüssiger Oxalsäure 441.
 Löslichkeit, induzierte 217. 287. 288.
 385—389.
 — der o-Phthalsäure, Beeinflussung durch
 Chloride 287. 288.
 — der Phlorogluzide des Furfurols und
 Methylfurfurols in Alkohol 217
 — des Sauerstoffs in der Plasmahaut
 531.

Löslichkeit des Schwefelzinks in Salzsäure 287.

— des Schwefelzinks in Salzsäure, Beeinflussung durch Chloride 287.

— des Schwefelzinks in Schwefelsäure 287.

— des Schwefelzinks in Schwefelsäure, Beeinflussung durch Sulfate 287.

— maximale, des Platins in Platin-Silberlegierungen 887

— von Kalziumoxalat in Säuren, Vermehrung durch Neutralsalze 287.

— von Platinsilberlegierungen 885 bis 889.

— von Zinkoxalat in Säuren, Vermehrung durch Neutralsalze 287

Löslichkeitsbeeinflussung der Chloride durch Salzsäure 313

— der Globuline durch Neutralsalze 299

— der Metazinnsäure 258

— der Niobsäure 258.

— der Sulfate durch Schwefelsäure 313

— der Titansäure durch Eisenchlorid 492 498

— des Broms 280

— des Phenols durch Salzlösungen 299.

— durch Ammoniumsalze 301—304.

— durch Säuren 251.

— von H_2 , CO_2 , N_2O , H_2S , C_2H_5OH , $CH_3-COOCC_2H_5$, C_6H_5-SCN , Reihenfolge der Ionen auf dieselbe 293

Löslichkeitsbegünstigung durch Mangan 472.

— durch salpetrige Säure 472.

Löslichkeitserhöhung der Titansäure in Säuren durch die Chloride des Kalziums, Magnesiums, Aluminiums und Eisens 305.

— des Bariumchromats 304

— des Kalomels durch Kochsalz 305

— des Lithiumkarbonats 304.

— des Schwefelbleis in Säuren durch Chlorkalzium 305 306.

Löslichkeitsverhältnisse, Beeinflussung durch Neutralsalze 299.

Löslichkeitsverminderung des Bariumchromats durch Ammoniumchromat 313.

— des Strontiumkarbonats durch Ammoniumkarbonat 313.

Lösung der Titansäure in Salzsäure bei Eisengegenwart 492. 493.

— des Zinks in Schwefelsäure 537.

— von Gasen in Metallen 486.

— von Kupfer in Salpetersäure, Beeinflussung durch Kalium-, Rubidium- und Cäsiumnitrat 472.

— von Mangandioxyd in Wasserstoffperoxyd 468 471.

Lösung von Quecksilber in Salpetersäure, Beeinflussung durch Manganitrat 472.

— von Quecksilber in Salpetersäure, Beeinflussung durch Natriumnitrat 472.

— von Zellulose durch Kupferoxydammoniak 98. 99.

Lösungsbegünstigung des Merkursulfids durch Alkalien 102.

— des Nickelosulfids durch Ammoniak 101.

— durch Eisen 492. 493.

— von Metallen in Säuren durch Silber 285—289.

Lösungsbegünstigungen durch Platin siehe Platinwirkung auf die Löslichkeit.

— durch Zink 522. 528.

Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure in der Flavonreihe 576.

— in konzentrierter Schwefelsäure in der Xanthonreihe 576.

Lösungsinduktionen durch Eisen siehe Lösungsbegünstigung durch Eisen.

Lösungstemperatur, kritische, des Phenols, Erniedrigung durch Salzlösungen 299.

Lösungstension, elektrolytische 30. 294. 304.

Lowenthalsches Reagens auf Traubenzucker 54.

Luftbläschenprobe zum Nachweis von Alkohol in Essigsäure 355 356

Luftionisation, Einfluß auf das Versagen der Isolatoren 333

Lugolsche Lösung 44 45

Lutidin-Phenylhydrazinreaktion 261.

Lutscher Eisennachweis 260.

Lysalbuminsaures Natrium als Schutzkolloid 335.

Lysinbestimmung 184.

Magensaftprüfung auf freie Salzsäure 562

Magen- und Darminhalt, Wirkung auf die Grünfärbung der Wasserstofflampe bei der Dussardeschen Phosphorprobe 542.

Magnesia, Anwendung zur Oxydation des Schwefels im Platintiegel nach Eschka 354

Magnesiamischung 527. 592. 594.

Magnesiamitfällung bei der Phosphorsäurebestimmung 534.

Magnesiamixtur, Anwendung zur Fällung von Arsensäure 592

— Anwendung zur Fällung von Phosphorsäure 592.

Magnesium als Palladiumträger 533.

— als Sikkativ 430.

Magnesium-Ammoniumarsenat 592. 595.
 Magnesium-Ammoniumchloridkomplexe 802.
 Magnesium-Ammoniumphosphat 527. 592.
 Magnesium-Ammoniumphosphatwirkung auf Magnesiumsalze 527
 Magnesiumchloridwirkung auf die Azetchloranhydridlagerung 288.
 — auf die Bildung von Schwefelarsenverbindungen 809.
 — auf die Gefrierpunktniedrigung 288.
 — auf die Löslichkeit der o-Phthalsäure 288.
 Magnesiumhydratniederschlag bei der Phosphorsäurebestimmung 800. 527
 — mit der Aluminiumhydroxydfällung 528 529.
 — mit Tripelphosphat 527.
 Magnesiumhydroxydfällung durch Ammoniak 802.
 — Hemmung durch Ammoniumsalze 318
 Magnesiuminduktion auf Magnesiumsalze 527.
 Magnesiuminduktionen 527. 528.
 Magnesiumionkatalyse der Meerwasserwirkung auf Eisen 528.
 Magnesiumionwirkung auf die Oxydation der Salzsäure und der Chloride durch Permanganat 528.
 — auf die Rostgeschwindigkeit des Eisens 528.
 — auf Sauerstoffübertragungen 528.
 Magnesiumniederschlag 584. 594.
 Magnesiumoxydwirkung auf die Veraschung organischer Substanzen 357.
 — auf Verbrennungen im Platintiegel 554.
 Magnesiumpyrophosphat 804
 Magnesiumsalzwirkung auf die Bac. anthracis-Protease 295.
 — auf die Haltbarkeit des Biers 809
 — auf Kalziumoxalat 805.
 Magnesiumsulfatinjektionen bei Tetanus 295.
 Magnesiumsulfatwirkung auf die Erregbarkeit des Froeschherzens 295.
 — auf die Lösung des Zinks in Schwefelsäure 537
 — auf die Nervenirregbarkeit 295.
 Magnesiumwirkung auf Wasser 801
 Magnetisenstein 458
 Maisol-Schwefelsäurereaktion 576
 Mai- und Rathsche Reaktion 556. 557. 580.
 Mais, Verfahren zum Aufschluß von Leichenteilen 185.
 Maleinsäureumlagerung 27. 28.
 Malerfarbenveränderung im Licht 548.
 Malonsäure, Anwendung bei der Dextrinspaltung 168.

Malonsäure, Anwendung bei der Stärkeversuckerung 168.
 Maltosebestimmung mit Fehlingscher Lösung 84 168 169.
 Maltosebildung aus Glykogen 171. 172.
 — aus Stärke 164. 165 172.
 Maltosehydrolyse siehe Maltoseinversion.
 Maltoseinversion 145 146 154.
 Maltosespaltung durch Glycerin 166.
 — durch Weinhefe 154.
 Malzauszug siehe Malzextrakt.
 Malzdiastase siehe Malzextrakt und Diastase
 Malzextrakt, Anwendung bei der Stärkeversuckerung 161—164. 170.
 Mandelinsches Reagens 518. 519
 Mandelsäurenitrilbildung 28.
 Mandelsäurenitrilglykosid siehe Amygdalin.
 Mandelsäurenitrilzersetzung 28
 Mangan als Induktor 471 472.
 — als Sauerstoffüberträger 486—487.
 — als Sikkativ 429. 432. 438. 486—489.
 Manganoxyd 457.
 Manganazetatwirkung und Manganbutyratwirkung auf die Oxalsäureoxydation 553.
 Manganbenzoesäurewirkung auf die Oxalsäureoxydation 553.
 Manganbestimmung in Eisen und Stahl 889—898. 897.
 — in Mangansalzen 470. 471
 — kolorimetrische 892.
 — mittels Alkaliphosphaten 471.
 — mittels Ammoniak und Brom 472.
 — mittels Chlor oder Brom in essigsaurer Lösung 471.
 — mittels Permanganat 456—463
 — mittels Quecksilberoxyd und Brom 471.
 — mittels Silbernitrat 804.
 Manganchloridwirkung auf die Sulfidoxydation 464.
 Manganchloridkondensationen 525.
 Manganchloridwirkung auf die Nitrat-Salzsäurereaktion 466.
 — auf Oxydationen mittels Salpetersäure 466.
 Mangandioxyd als reaktiver Zwischenkörper der Oxalsäure-Permanganatreaktion 442. 445.
 — Anwendung für den Brucinachweis 466. 467.
 Mangandioxydausscheidung und Reaktionsgeschwindigkeit der Permanganat-Oxalsäurereaktion 448
 Mangandioxydbestimmung in Braunstein 467—470.
 Mangandioxydbildung als Ursache der Reaktionsbeschleunigung der Perma-

- ganat-Oxalsäurereaktion nach Schilow 443. 444.
- Mangandioxydbildung bei der Reaktion von Manganoxydul mit Permanganat 440.
- Reaktionsgleichung der Mangandioxydbildung 440.
- beim Manganoionenzerfall 446
- beim Zerfall von Mangansalz 462.
- Mangandioxydgehaltberechnung von Brauneisen 468.
- Mangandioxydhydratbildung aus Manganoesalz 390.
- Mangandioxyd, kolloidales, als Katalysator 468—470
- Mangandioxydlösung in Wasserstoffperoxyd 468. 469. 471.
- Mangandioxyd-Oxalsäurereaktion 440. 442. 446.
- Mangandioxydpräparate, Anwendung zur Herstellung von Sauerstoffbädern 469
- Mangandioxydeublimatkomplexe 470.
- Mangandioxyd-Wasserstoffperoxydreaktion 467—470.
- Mangandioxydwirkung auf die Kaliumchloratzersetzung 487
- auf Ozon 848
- Manganerze 458
- Manganfällung als Sulfür 304
- mit Silbernitrat 304.
- Manganfixierung in Pflanzen durch Zinkgegenwart 469.
- Manganhydroxydbildung aus Mangansalz als Ursache des zu geringen Sauerstoffgehaltes des bei der Permanganat-Manganoesalzreaktion gebildeten Niederschlags 462.
- Manganion als reaktives Zwischenprodukt (Primäroxid) der Permanganat-Oxalsäurereaktion 446.
- Manganionenbildung, intermediäre, als Ursache der Reaktionskoppelung bei der Permanganat-Oxalsäurereaktion 448.
- Manganionenwirkung auf Oxalsäure 446.
- Mangan in Oxydasen 469.
- Manganoxalatkomplexe 446. 447. 449.
- Bildung derselben 446. 447
- Zerfall derselben 446. 447. 449, Bedeutung für die Verzögerung der Endreaktion 449.
- Manganoesalzsaurekomplexbildung 454.
- Manganoesalzsaurekomplexzerfall 454.
- Manganoesalzzerfall 462.
- Manganitbildung mit Kupfersalzen 457.
- mit Silberoxyd 457.
- mit Zinkoxyd 457.
- Manganmitfällung durch Eisenhydroxyd 493
- Manganinitratwirkung auf die Lösung von Quecksilber in Salpetersäure 472.
- Manganohydroxydfällung mittels Ammoniak 304.
- Manganionenbildung beim Manganoionenzerfall 446 454.
- Manganionenwirkung auf die Oxydation der Salzsäure und der Chloride durch Permanganat 528.
- Manganoxidydwirkung auf den Reaktionsverlauf der Permanganat-Oxalsäurereaktion siehe Manganoesalzwirkung
- Manganoesalz als Autoinduktor der Permanganat-Oxalsäurereaktion 447. 448.
- als Induktor 447. 448.
- Manganoesalzanwendung bei der Kalziumbestimmung mit Hilfe der Permanganat-Oxalsäurereaktion 449.
- bei der Permanganattitration des Eisens in salzsaurer Lösung 449 bis 454.
- bei der Titerbestimmung von Permanganat durch Oxalsäure 449.
- bei der Titration von Vanadin-, Molybdän-, Zinn- und Uranverbindungen 455. 456.
- Manganoesalzbildung beim Zerfall von Mangansalz 462.
- Manganoesalzoxydation, Beeinflussung derselben durch Sublimat 420.
- durch Ammoniumpersulfat 390—398. 397.
- durch Permanganat siehe Manganoesalz-Permanganatreaktion.
- Manganoesalz-Permanganatreaktion 446. 448.
- Manganoesalz-Permanganatreaktion als Primärreaktion 446.
- Manganoesalzwirkung auf den Reaktionsverlauf der Permanganat-Oxalsäurereaktion 439—449. 454.
- auf die Entfärbung von Permanganat nach beendigter Titration des Eisens 454.
- auf die Entfärbung von Permanganat nach beendigter Titration des Vanadins 455.
- auf die induzierte Salzsäureoxydation durch Permanganat 450—452. 454
- auf die Permanganat-Ferrosalzeaktion 452. 453. 454.
- auf die Permanganat-Molybdänreaktion 455.
- auf die Permanganat-Uranoxydulsalzeaktion 455 456.
- auf die Permanganat-Vanadinreaktion 455.
- auf die Permanganat-Wolframsäurereaktion 455.

Manganosalzwirkung auf die Permanganat-Zinnreaktion 456
 — auf eine durch Permanganat gefärbte Phosphorsäurelösung 454
 Manganoisulfatoxydation durch Ammoniak 96.
 Manganosulfatwirkung auf die Anfangsverzögerung der Permanganat-Oxalsäurereaktion 446.
 — auf die Oxalsäureoxydation 552. 582. 583.
 — auf die Permanganat-Wasserstoffperoxydreaktion 463. 464
 Manganoisulfatmitfällung durch Kalziumoxalat 526
 Manganooxydation durch Kaliumpermanganat zu Mangansuperoxyd 457.
 Manganooxydbildung bei der Mangandioxyd-Oxalsäurereaktion 442.
 Manganooxyde, Anwendung bei der Elementaranalyse 361.
 Manganooxydfällung 528
 Manganooxydkomplexe, Einfluß der Komplexbildung auf die Reaktionsgeschwindigkeit der Permanganat-Oxalsäurereaktion 443.
 Manganooxyd-Oxalatkomplex als Ursache der Verzögerung der Permanganat-Oxalsäurereaktion durch Oxalsäure 443. 444
 Manganooxyd-Oxalsäurereaktion 442.
 Manganooxydulbildung bei der Mangandioxyd-Oxalsäurereaktion 442.
 — Geschwindigkeit derselben 442.
 — bei der Permanganat-Oxalsäurereaktion 440.
 — Reaktionsgleichungen der Manganooxydulbildung 440
 — bei Permanganatreduktionen als Ursache der Induktion 445.
 Manganooxydulmitfällung 461. 462
 — Vermeidung derselben bei der Arbeitsweise von Donath und Schöffel 462.
 — Vermeidung derselben bei der Arbeitsweise von W. M. Fischer 461.
 Manganooxydulwirkung auf Permanganat als Ursache der Bildung des reaktiven Mangandioxyds 443
 Manganooxydwirkung auf die elementaranalytische Verbrennung 497
 Manganperoxyd 470. 471
 Manganperoxydat 468. 470.
 Manganperoxydausscheidung 534.
 Manganperoxydbildung aus Mangan in der Manganostufe durch Permanganat 457.
 — aus Manganosalz durch die Oxydation von schwefliger Säure 464.
 Manganperoxydwirkung auf Aether 470.

Manganperoxydwirkung auf brennbare Gase 470.
 — auf die Fällung des Manganooxyduls 461. 462.
 Manganpersulfat als Zwischenprodukt bei der Manganoisulfatoxydation zu Mangandioxydhydrat 390.
 Manganphosphorsäurelösung, Anwendung bei der Methode von Philips 393.
 — Herstellung 393.
 Manganesinat als Sikkativ bei der Trocknung der Öle 432. 438. 439.
 — als Oxydase 438.
 Mangansalze amphoterer Elektrolyte (Eiweiß usw.) als Sikkative 438.
 — schwacher organischer Säuren als Kofaktoren von Oxydasen 438.
 — schwacher organischer Säuren als Sikkative 438.
 Mangansalzfunktion bei den Lakkasen 438.
 Mangansalzoxydation, Wirkung auf die Sulfotoxydation 464
 Mangansalzwirkung auf die Sulfotoxydation durch Permanganat 464—466.
 Manganscheidung, unvollständige, von Eisen 493
 Mangansuccinat als Oxydase 438.
 — als Sikkativ bei der Trocknung der Öle 438.
 Mangansulfatwirkung auf die Lösung des Zinks in Schwefelsäure 537
 — auf die Titration der Sulfite mit Permanganat 465.
 Mangansulfatzersetzung im Licht 554
 Mangantiter der Permanganatlösung 458.
 Mangantitration in alkalischer Lösung von Donath und Schöffel 459.
 — in alkalischer Lösung von Sarnström 459
 Manganwirkung auf das Altern von Ölgemälden 548.
 — auf den Kjeldahlprozeß 467.
 — auf die Fällung von Metallen 471. 472.
 — auf die Molybdänfällung der Phosphorsäure 534.
 — auf die Zerstörung organischer Substanz 466.
 — sikkative 549.
 Mangets- und Marions-Probe auf Formaldehyd 41
 Mannichs Formaldehydnachweis 333
 Manniternfluß auf die Sulfotoxydation bei der Schwefligsäuretitration in bikarbonathaltiger Lösung 276.
 Mannit in Kupferreagenzien 75
 Mannitwirkung auf die Azidität der Borsäure 585

Mannose 144.
 Manometer zur Messung der Spannkraftabnahme bei der Methanverbrennung 320.
 Manometrische Bestimmung der Sauerstoffabsorption des Leinöls als Maß seiner Trockenkraft 434.
 Marantastärkeprüfung 166.
 Margarinenaachweis 226.
 Marquisches Reagens 556. 557.
 Marshsche Arsenprobe 333. 542.
 Marshscher Apparat 541.
 Marsons Zuckerprobe 64.
 Maßanalytische Bestimmung von Arsen und Antimon 277.
 Masse, aktive, der Katalysatorsäure 238.
 Massenwirkung des Sauerstoffs 460.
 — des Zinkoxyds 460.
 Massenwirkungsgesetz 6 51 102. 106. 113. 115. 116. 256. 274. 301. 302 312. 589.
 — seine Bedeutung für die Neutralsalzwirkung 115 116. 301. 302.
 Massische Reaktion 421—423.
 — Reaktion, Mechanismus derselben 423.
 Maunénézahl 576.
 Maximum der Reaktionsgeschwindigkeit der Permanganat-Oxalsäurereaktion 441. 442. 446.
 Mechanismus der Ameisensäureesterifizierung mittels Thoriumoxyd 521.
 — der Bleichlaugenprozesse 270.
 — der Diphenyloxydbildung mittels Thoriumoxyd 521.
 — der Guajakreaktion 478.
 — der Gunningischen Reaktion 45.
 — der Induktion der Permanganat-Salzsäurereaktion durch die Permanganat-Ferrosalzsäure 450—452. 454.
 — der Mangandioxyd-Wasserstoffperoxydreaktion 468.
 — der Neutralsalzwirkung 287—290.
 — der Oxydasewirkung 580.
 — der Peroxydasewirkung 580. 581.
 — der Säurewirkung auf die Umlagerung des Acetochloranilids in p-Chloracetanilid 283.
 — der Silberwirkung bei der Beschleunigung der Oxydationen mittels Persulfat 390.
 — der Sublimatwirkung auf die Jodaddition 424.
 — der Wasserstoffionenkatalyse bei der Diazoessigsterspaltung 22. 23.
 — der Wasserstoffionenkatalyse bei der Esterbildung 22.
 — der Wasserstoffperoxyd-Jodreaktion 265. 266.
 — der wechselseitigen Induktion der

Chromsäure-Oxalsäure und der Chromsäure-Indigotinreaktion 583.
 Mechanismus der Wirkung negativer Katalysatoren 5. 6 7.
 — positiver Katalysen und Induktionen 8 9. 10. 43.
 — von Oxydationsbeschleunigungen 48.
 — von Racemisierungen 36. 37.
 — von Substitutionen 43. 44.
 Meckes Reagens (Selenochwefelsäure) 235.
 Mediumreaktion, Wirkung auf die Manganhidroxydbildung bei der Permanganattitration von Manganosalz 462. 463.
 — Wirkung auf die Umwandlungsgeschwindigkeit des Halogenkations 272.
 Mediumveränderungen 5. 277. 288.
 — durch entgegengesetzt geladene Ionen 277.
 Meerwasserkomponenten 294.
 Meerwasserwirkung auf Eisen 528.
 Mehrausbeute an Stickstoff bei Zuckersatz bei der Natriumhypobromit-Hainstoffreaktion 589. 590.
 Mehrdeutigkeit der Azetonproben 45.
 — der Methylvioletprobe, der Tropäolinprobe und der Dimethylamido-benzolreaktion auf freie Salzsäure im Magensaft 124.
 — der Moore-Hellerschen Probe 57.
 — der Phenylpropolsäurereaktion des Traubenzuckers 62.
 — der Reduktionsproben des Traubenzuckers 57.
 — der Selwanoffschen Reaktion 144. 145. 243.
 Mehrfache Bindung und Hemmung der Phosphorxydation 539.
 — Bindungen siehe auch Bindungen, mehrfache.
 Mehrfachsulfelkalkum, Anwendung zur Herstellung des Indigweißreagens für den Wasserstoffperoxydnachweis im Harn 431.
 Mehrverbrauch von Permanganat bei der Ferrosalztitration in salzsaurer Lösung 450. 451 452. 455.
 — von Permanganat bei der Ferrosalztitration in salzsaurer Lösung, Abhängigkeit desselben von der Chlorionenkonzentration 451.
 — von Permanganat bei der Ferrosalztitration in salzsaurer Lösung, Abhängigkeit desselben von der Dauer der Einwirkung des Primäroxids auf Ferrosalz 451.
 — von Permanganat bei der Ferrosalztitration in salzsaurer Lösung, Abhängigkeit desselben von der Ferrosalzkonzentration 451.

- Mehrverbrauch von Permanganat bei der Ferrosalztitration in salzsaurer Lösung, Abhängigkeit desselben von der Geschwindigkeit des KMnO_4 -Zusatzes 451.
- von Permanganat bei der Ferrosalztitration in salzsaurer Lösung, Abhängigkeit desselben von der Mangansulfatkonzentration 451. 452.
 - von Permanganat bei der Ferrosalztitration in salzsaurer Lösung, Abhängigkeit desselben von der Salzsäurekonzentration 451.
 - von Permanganat bei der Uranoxydsalztitration in salzsaurer Lösung nach Belohoubek 455. 456.
 - von Permanganat bei der Zinnsalztitration in salzsaurer Lösung 456.
- Mehrwertige Kationen, Einfluß auf die physiologische Wirkung von Kochsalzlösungen 294. 295.
- Melanindarstellung 196.
- Melanne 196.
- Melzerische Alkaloidreaktion 560. 561.
- Menhadentrannachweis 578.
- Mennigwirkung auf die Eisenverbrennung 498.
- auf essigsäuren Kalk 598.
 - auf Wasserstoffperoxyd 485.
 - auf Wasserstoffperoxyd, Anwendung zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs der Mennige 485.
 - auf Wasserstoffperoxyd, Anwendung zur Bestimmung des Wasserstoffperoxyds 485.
- Menthanbildung durch Nickelreduktionskatalyse des Limonens 510.
- Menthen 510.
- Menthol- α -Oxymethylfurfurelreaktion 282.
- d-Menthonrazemierung 887.
- Mercuriazetatfällung von Eiweiß 86.
- Mercurinitrat als Fällungsmittel für Harn 68.
- als Inversionsmittel bei der Bestimmung von Rohrzucker neben Milchsucker 141. 142.
 - als Klärmittel bei der polarimetrischen Milchanalyse 141.
 - Anwendung bei der Glykogenbestimmung 176.
- Mercurinitratfällung von Eiweiß 141.
- Mercurisalzfallung durch Alkalien 805.
- Mercurisalzreduktion durch Zucker 585.
- Mercurisulfatwirkung auf die Bildung von Schwefelsäure aus ihrem Chlorid 421.
- Mercuronitrat, Anwendung bei der Reinigung des geglühten Chromoxyds bei Bestimmung von Chrom 515.
- Mesitylenbildung 569.
- Mesityloxydbildung 569.
- Mesowensäure 96.
- Messung der Geschwindigkeit der Dissoziation des Mangani-Oxalsäurekomplexes 447.
- der Geschwindigkeit der Dissoziation des Mangani-Salzsäurekomplexes 454.
 - der Katalysatormenge durch die Umsatzvergrößerung in bestimmten Zeiten 551.
 - der Lichtintensität mittels Bromsalbepapier 551.
 - der Lichtintensität mittels Berlinerblaubildung aus Nitroprussidnatrium und Eisenchlorid 552.
 - der Lichtintensität mittels der Antimonwasserstoff-Schwefelreaktion 551.
 - der Lichtintensität mittels der Inaktivierung des Chymosins 553.
 - der Lichtintensität mittels der Kohlen säuremenge, die aus oxalsaurem Uranoxydammoniak entwickelt wird 552.
 - der Lichtintensität mittels der Sublimat - Ammoniumoxalatreaktion 552. 553.
 - der Lichtintensität mittels Molybdansäurelösung 551. 552.
 - der Lichtintensität mittels Zersetzung der löslichen Jodide 553. 554.
- Metadiamidobenzol als Reagens auf Nitrit 297.
- Metallammoniaklösungen 98—99.
- Metallammoniakverbindungen, komplexe 101. 108.
- Metallammoniak - Wasserstoffperoxydwirkung auf Karbolsäure (Phenol) 97. 98.
- Metallhydratbildung 338.
- Metallmitfallung durch Eisen 498—495.
- Metalloxydation nach Eschka 854.
- Metalloxydregeneration bei der Thoriumkatalyse der Diphenyloxydbildung 521.
- Metalloxydwirkung auf Alkohole 411.
- Metall- und Metalloxydlösungen, kolloidale, Darstellung derselben 335.
- Metallwirkung auf die Bläuung der Guajak tinktur 528.
- auf die Oxydation brennbarer Gase 470.
 - auf die Reduktionsproben des Traubenzuckers im Harn 885.
 - auf die Zerstörung organischer Substanz durch konzentrierte Schwefelsäure 516.
 - auf die Zuckerverbrennung 488. 484.
- Metaphenylendiamin, Anwendung zum Nachweis von salpetriger Säure 414.
- Metastellung 579.
- Metasäurelöslichkeitbeeinflussung 258.

- Methanalalysen, Berechnung 328.
 Methanangrenzbarkeit durch elektrolytischen Sauerstoff 332.
 — durch Ozon 332. 333.
 Methanbefreiung von Wasserstoff durch Palladiumabsorption 348.
 Methanbestimmung 318. 319 320 322.
 — im Erdgas, Sumpfgas, Bläsgas, Leuchtgas, Generatorgas usw. 322.
 Methanbildung aus den Elementen 346.
 Methandarstellung aus Natrumazetat 348.
 Methannachweis 319. 320 332. 333.
 Methan-Naphthenkohlenwasserstoffgemisch vom Typus des kaukasischen Petroleums 502.
 Methanoxydation, Beeinflussung durch die Wasserstoffverbrennung 380.
 — mittels Kupferoxyd 400. 401.
 — Zwischenprodukte desselben 383.
 Methan-Ozonreaktion 392. 393.
 Methanverbrennung 315. 318—323. 330 333 378 400 401.
 — in der Dielschmidtschen Platinkapillare 315. 322.
 Methanverbrennungstemperatur 380.
 Methanwirkung auf den Sauerstoff bei der fraktionierten Verbrennung 332.
 — auf die Oxydation des Phosphors 538. 539.
 — auf die Oxydation des Phosphors, Aufhebung durch Druckverminderung 538.
 Methoden, photometrische 551—554.
 Methylalkoholbildung aus Colchicin 197. 198.
 Methylalkoholesternifikation 208. 210.
 Methylalkoholnachweis 402. 558. 559.
 — in Äthylalkohol 402.
 Methylalkoholspaltung, katalytische 511.
 Methyläthylkarbinolesternifikation 210.
 Methylazetatkatalyse 107. 123 125. 126. 256. 279.
 — durch Essigsäure 256.
 — durch Salzsäure 256. 279.
 — durch Schwefelsäure 279.
 — durch Trichloressigsäure 256.
 — durch Wasser allein 256.
 Methyläthylphenylammoniumjodid 268.
 Methyläther des Oxyhydrochinons 228 535.
 Methylenblau, Beteiligung desselben an der Oxydation des Formaldehyds in Gegenwart von Metallen der Platingruppe 388 389.
 — Beteiligung desselben an der Oxydation des Formaldehyds in Gegenwart des Schardingerschen Milchenzyms 388. 389.
 Methylenblauentfärbung durch Gewebestoff + Zucker 474.
 Methylenblau-Formaldehydreaktion 388. 389. 397.
 Methylenblau-Invertzuckerreaktion 61. 309. 310.
 — Hemmung derselben durch Ammoniumsalze 309 310.
 Methylenblauoxydation durch Drüsensekrete und Organextrakte 420.
 Methylenblaureduktion 388. 389. 397 586.
 — durch Formaldehyd in Gegenwart von Platin 388. 389.
 — durch Formaldehyd in Gegenwart des Schardingerschen Milchenzyms 388. 389.
 — durch Fruchtzucker 61. 62. 237.
 — durch Invertzucker 61. 310.
 — durch Traubenzucker 61. 237.
 Methylenblaureduktionsgeschwindigkeit zur Unterscheidung von Traubenzucker und Fruchtzucker 61. 237.
 Methylenblauwirkung auf Zucker 61. 62. 237. 309. 310. 478. 474. 536.
 Methylesterbildung 200.
 Methylfurfur 217. 221. 222. 225. 587.
 — als Bestandteil des Lignins 587.
 2 Methylfurfur, Anwendung zum Cholesterinnachweis 225.
 Methylfurfurfbildung aus Rhamnose 221.
 2-Methylfurfur-ol-Cholesterinreaktion 225.
 Methylfurfur-ol-phloroglucin 217.
 — Formeln und Tabellen für die Berechnung von Fucose 217.
 — Formeln und Tabellen für die Berechnung von Methylpentosanen 217.
 — Formeln und Tabellen für die Berechnung von Rhamnose 217.
 — Formeln und Tabellen für die Berechnung von Rhodose 217.
 Methylfurfur-ol-phloroglucinreaktion 217. 221. 222.
 Methylguanidinbildung aus Kreatin durch Kupferoxydammoniak 94.
 Methylhexylkarbinolesternifikation 210.
 Methylindol 564.
 Methylisopropyläthylenbildung aus Pinakolnalkohol 512.
 Methylisopropyläthylenformel 512.
 Methylketolbildung aus Chinohn bei der katalytischen Hydrierung mittels Nickel 506. 507.
 Methylketolformel 507.
 Methylnorhemipinsäurebildung aus Hemipinsäure 205. 206.
 Methylorange 218 237 288.
 Methylorthotoluidinbildung bei der katalytischen Reduktion des Indols mittels Nickel 507.

Methylorthotoluidinformal 507.
 Methylpentosanbestimmung 217 222.
 Methylpentoseberechnung aus dem Methylfurfurophlorogluzid 217.
 Methylpentosebestimmung 212 218. 217. 222.
 Methylpentosenachweis 221. 222.
 Methylpentosereaktion mit Alkohol und Schwefelsäure 221.
 — mit Anilnazetat 221.
 — mit konzentrierter Salzsäure 221.
 — mit konzentrierter Salzsäure und Phlorogluzin 221.
 Methylpentamide 180.
 Methylphenylhydrazin-Formaldehydreaktion 556.
 Methylpropylkarbinolesterifikation 210.
 Methylviolettprobe auf freie Salzsäure 124.
 — auf freie Salzsäure, Verhinderung derselben durch genuines Eiweiß, Peptone, Amidosäuren und Phosphate 124.
 Methylzyklohexenreduktion, katalytische, mittels Kupfer 510.
 — katalytische, mittels Nickel 510.
 Mikroanalyse 380.
 Mikrochemische Methoden für den Glukosidnachweis 178. 179.
 Mikrochemischer Arsennachweis 589.
 — Natriumnachweis 812.
 Milchehromogenoxydation mit Chlorkalklösung 558.
 — mit Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd 557. 558.
 Milcheiweiß-Zuckerreaktion 287.
 Milchenzym von Schädinger 338. 389.
 Milchsäure, Anwendung bei der Dextrinspaltung 168.
 — Anwendung bei der Stärkeversuckerung 162. 163. 164. 168. 177.
 — Anwendung bei der Zellulosebestimmung 177. 178.
 Milchsäurebestimmung 565.
 Milchsäure-Permanganatreaktion 445.
 Milchsäurewirkung auf die Wasserstoffperoxyd-Eiweißreaktion 299.
 — auf Glykogen 172.
 — auf Glykosurie 178.
 — auf Stärke 177. 178.
 — auf Zellulose 177. 178.
 Milchzuckerbestimmung durch direkte Reduktionswirkung 168. 169.
 — durch Reduktionswirkung nach vorhergegangener Spaltung siehe Milchzuckerinversion.
 — kolorimetrische 58 59. 60.
 — mittels Alkalien 58—60.
 — neben Rohrzucker 811.
 — spektroskopische 58. 59.
 Milchzuckerinversion 78. 104. 139 140. 145. 166.

Milchzuckerspaltung durch Glyzerin 166.
 — siehe auch Milchzuckerinversion.
 Milchzuckervergäung 811.
 Milchzuckerwirkung auf alkalische Pikrinsäurelösung 71.
 — auf alkalische Quecksilberlösungen 71.
 — auf alkalische Silberlösungen 71.
 — auf alkalische Wismutlösungen 71.
 — auf Fehlingsche Lösung 71. 189. 168. 169.
 — auf Indigolösung 71.
 — auf Lackmullösung 71.
 Millonsche Reaktion 423.
 Mineralische Gifte, Nachweis derselben 362.
 Mineralölwirkung auf die Sauerstoffzahl des Leinöls 434.
 Mineralsäurenachweis in Arsensaure 259.
 — in Essig 575.
 — in Ferrosulfat 259.
 — in organischen Säuren 259 575.
 Mineralsäurewirkung auf den Eisennachweis von Mouneyrat 585.
 — auf die Benzidin- und Tolidinoxydation 260.
 Minimalgeschwindigkeit bei der Methylazetatpaltung durch Wasser 256.
 Minimalkonzentration, fallende, von Salzen gegenüber Arsensulfid 290.
 — fallende, von Salzen gegenüber Laugeneiweiß 298.
 — fallende, von Salzen gegenüber Säureeiweiß 298.
 Minimum an Permanganatverbrauch bei Einhaltung bestimmter Schwefelsäure- und Salzsäurekonzentrationen bei der maßanalytischen Eisenbestimmung 450. 552.
 — an unoxydiertem Mangan bei der Methode der Manganbestimmung von Donath und Schöffel 460.
 — der Mitfällung des Manganoxyduls bei der Arbeitsweise von Deiß 462. 468.
 — der Mitfällung des Manganoxyduls bei der Arbeitsweise von Donath und Schöffel 461. 462.
 — der Mitfällung des Manganoxyduls bei der Arbeitsweise von W. M. Fischer 461.
 Mißerfolge des Grouvenschen Verfahrens 485. 486.
 Mitehamm-Pfefferminzöl 570.
 Mitfällung 49. 300 303. 427. 461 462 471. 472. 495. 516. 519. 522 526. 527. 534. 594 595.
 — der Kieselsäure bei der Phosphorsäurebestimmung 584.
 — des Manganoxyduls mit dem Mangan-superoxyd 461 462.

Mitfällung von Alkalisalzen bei der Kadmiumfällung 527.
 — von Chloraten und Nitraten 526.
 — von Eisensulfat durch Bariumsulfat 526. 527.
 — von Eisensulfür bei der Stanniumsulfidbildung 522.
 — von Hamatin 49.
 — von Kalk bei der Phosphorsäurebestimmung 584.
 — von Kalzium mit dem Tripelphosphat 527.
 — von Kalziumsulfat durch Bariumsulfat 526.
 — von Kupfer durch Kadmium 595.
 — von Manganoxalat durch Kalziumoxalat 526.
 — von Magnesia bei der Phosphorsäurebestimmung 500. 584.
 — von Magnesiumhydrat mit dem Tripelphosphat 527.
 — von Metallen durch Mangan 471. 472.
 — von Metallen durch Mangan bei der Alkaliphosphatfällung 471.
 — von Metallen durch Mangan bei der Bromfällung in ammoniakalischer Lösung 472.
 — von Metallen durch Mangan bei der Bromfällung in essigsaurer Lösung 471.
 — von Metallen durch Mangan bei der Brom- + Luftfällung 472.
 — von Metallen durch Mangan bei der Brom- + Quecksilberoxydfällung 471.
 — von Metallen durch Mangan bei der Chlorfällung 471.
 — von Metallen durch Mangan bei der Kaliumchloratfällung 472.
 — von Molybdänsäure mit Wolframsäure 519.
 — von Nickel durch die potenzierte Induktion von Eisen und Kobalt 495.
 — von Zink durch den Chromhydroxyniederschlag 518.
 — von Zinn durch Quecksilber 427.
 Mitfällungen bei der Phosphorsäurebestimmung mittels Ammoniak und Magnesiamixtur 594.
 Mitoxydation von Salzsäure siehe Permanganat-Salzsäurereaktion und Permanganatmehrverbrauch.
 Mitreißen des Zinks mit dem Nickel 514.
 — permanganatentfärbender Substanz durch die Oxalatniederschläge bei der Aetzküpenkontrolle 588.
 — von Alkalisulfid durch Schwefelblei 436.
 — von anderen Metallen durch Eisen 498—495.
 — von Chloriden 598.
 — von Chrom durch Eisen 494

Mitreißen von Eisenoxyd 527. 528.
 — von Eisensalzen, Aisen-, Antimon- und Phosphorsäure durch Zinn-dioxyd-hydrogel 588.
 — von Kieselsäure durch Eisenhydroxyd 494.
 — von Kupfer durch Eisen 494.
 — von Kupferoxydul durch Zinkhydroxyd 75.
 — von Magnesiumhydroxyd 527—529.
 — von Magnesiumhydroxyd durch Aluminiumhydroxyd 528. 529.
 — von Magnesiumsulfat durch den Ammonium - Magnesiumphosphatniederschlag 527.
 — von Mangan durch Eisenhydroxyd 498.
 — von Metallen der Kalium- und Bariumgruppe bei der Aluminiumfällung mittels Ammoniak 528.
 — von Milchsucker infolge Adsorption an Eiweiß und Fett bei der Bleiesigfällung der Milch 142.
 — von Natriumkarbonat durch Kadmiumkarbonat 527.
 — von Tonerde 528.
 — von Zink durch Eisen 494 495.
 — von Zink durch Eisenhydroxyd 494.
 — von Zink durch Mangan 495.
 Mitrosten von Silizium, Mangan, Schwefel und Phosphor beim Rosten des Eisens 252.
 Mitscherlichsche Probe auf Phosphor 540—545.
 Mitverbrennung von Stickstoff bei der fraktionierten Verbrennung, Vermeidung durch Anwendung von Kupferoxyd statt Platin 400.
 — von Stickstoff bei der Methanverbrennung an der glühenden Platinspirale 322.
 Mitverzuckerung der Zellulose bei Stärkebestimmungen 160 161.
 — nicht stärkeartiger Beimengungen bei der Stärkebestimmung 160—164. 167. 168.
 MnO , $5 MnO_2$ -Niederschlagbildung als Ursache der unvollständigen Manganoxydation bei der Permanganattitration 457 460.
 Modell, anorganisches, für die Peroxydase 581.
 Modelleigenschaften des Formaldehyds für Peroxydase und Katalase 580. 581.
 Mohrsches Salz für die Titerstellung des Permanganats 458.
 — Salz, Oxydation desselben 888.
 Molekulare Dissoziation siehe Dissoziation, molekulare.
 Molekulares Drehungsvermögen der Zuckerarten 110. 111

- Molekulargewicht von Kohlenstoffverbindungen, Einfluß desselben auf die zur Verbrennung notwendige Sauerstoffmenge 372.
 — Einfluß desselben auf die Vergasung beim Drenstedtverfahren 372.
 Molekulargewichtsbestimmung bei sehr kleinen Substanzmengen 380.
 Molekulargewichtswirkung auf die Komplexbildung bei Kadmiumhalogeniden 525.
 Mohr'sche Reaktion 231. 233. 241.
 Molybdänatomgewichtbestimmung 350.
 Molybdänbestimmung in salzsaurer Lösung mittels Permanganat 455.
 Molybdänsulfid - Wasserstoffreaktion 350.
 Molybdänfällung der Phosphorsäure 534. 535.
 Molybdänoxydation im Platintiegel 354.
 Molybdänoxydreduktion 497.
 Molybdänoxydwirkung auf die elementaranalytische Verbrennung 497.
 Molybdänsäurebestimmung 350. 351.
 Molybdänsäurefällung und Permanganattitration bis zur Entfärbung als Maß der Lichtintensität 551. 552.
 Molybdänsäurehydrosol 519.
 Molybdänsäurekatalyse der Wasserstoffperoxyd-Jodwasserstoffreaktion 8. 250.
 Molybdänsäuremethylfällung 519.
 Molybdänsäurereduktion durch Traubenzucker 63.
 — durch Wasserstoff in Gegenwart von Platin 350.
 Molybdänsäure - Schwefelsäureagens siehe Fehde'sches Reagens.
 Molybdänsaures Natrium als Klärmittel 166.
 Molybdänsäuresublimation, Fehlerquelle bei der Atomgewichtbestimmung des Molybdäns 350.
 Molybdänsulfid - Wasserstoffreaktion 350.
 Monoaminosäurenbestimmung durch Esterifizierung 184. 201. 202.
 Monoaminosäureamidierung 184.
 Monokarbonsäureveresterung 200. 203 bis 205.
 Monomolekulare Reaktion 441. 443. 447.
 — Reaktionsgleichung 18. 19. 23. 25. 32. 40. 106—108. 110—113. 119. 120. 130. 263. 264. 267. 272. 441. 446. 447.
 Monotrophe Nazehin 191.
 Moore-Hellersche Zuckerprobe 51. 57.
 — Mehrdeutigkeit derselben 57.
 Morphin-Benzaldehydreaktion 581.
 Morphin-Formaldehydreaktion 555 bis 557. 572.
 Morphin-Furofuralreaktion 230.
 Morphin-Hexamethylenetetraminreaktion 572.
 Morphinnachweis 94—96. 230. 333. 516. 518. 556. 557. 561. 573. 574.
 — durch Kupferoxydammoniak 94.
 — von Deugès 95.
 — von Jorissen 95. 96.
 — von Jorissen, Empfindlichkeitsgrenze 96.
 — von Lindo 94.
 Morphinreaktionen von Donath 574.
 Morphin-Schwefelsäure zum Formaldehydnachweis von Manich 333.
 Morphinwirkung auf die Oxalsäureoxydation 553.
 — auf die Stannochloridoxydation 553.
 Muldersches Tafelverfahren zur Bestimmung der Sauerstoffzahl 433.
 Multirotation 81. 32. 33. 103. 140. 153.
 Muskelwirkung des Chlorkaliums 295. 296.
 Muzin 51.
 Nachdunkeln von Malerfarben 548.
 Nachentfärbung bei der Permanganattitration der restierenden Oxalsäure bei der Aetzklippenkontrolle 533.
 Nachteile der Blondlot-Dussard'schen Methode 548.
 — der Wolframoxyde bei Anwendung in der organischen Elementaranalyse 497.
 — des Manganoxys bei Anwendung in der organischen Elementaranalyse 497.
 — des Molybdänoxyds bei Anwendung in der organischen Elementaranalyse 497.
 — des Nickeloxys bei Anwendung in der organischen Elementaranalyse 497.
 — des Palladiums gegenüber dem Platin bei der Verwendung als Kontaksubstanz bei der Verbrennung organischer Substanzen 373. 374.
 — des Phlorogluzins bei der Ausfällung der Kresschen Reaktion 567.
 Nachweis der Borsäure durch Äthylalkohol 596.
 — der Borsäure durch Methylalkohol 596.
 — der durch Platinschwarzreaktion aus Alkohol gebildeten Essigsäure durch die Kakodylprobe 356.
 — des Antimonwasserstoffs 551.
 — des Apomorphins mittels Fehde'schem Reagens 516.
 — des Inulins 177.
 — einer Verfälschung des Leinöls 426.
 — freier Säuren mittels Kolchizin 574.
 — geringer Methanmengen in Gasmischen 332. 333.

Nachweis geringer Zuckermengen 77 bis 79.

- kleiner Eisenmengen 585.
- mikrochemischer, von Andriomedotoxin 179.
- mikrochemischer, von Arbutin 178. 179
- mikrochemischer, von Arsen 589
- mineralischer Gifte 382.
- sehr kleiner Kohlenoxydmengen in der Luft 518.
- von Aethylperoxyd 578.
- von Albumin durch Natriumsulfat-Hitzefällung 299.
- von Alkaloiden mit Cerdioxyd-Schwefelsäure 519 520.
- von Alkaloiden mit Ceroxyduloxyd-Schwefelsäure 520.
- von Alkaloiden mit Fröhde'schem Reagens 518. 517.
- von Alkaloiden mit Mandelinschem Reagens 518 519.
- von Alkohol 355. 356.
- von Allantoin 564.
- von Antifebrin 189—192.
- von Antifebrin im Phenacetin 191.
- von Antimon 527.
- von Arabinose 212
- von Atropin mittels eines Molybdän-Schwefelsäuregemisches durch den bittermandelblartigen Geruch 518.
- von Acetaldehyd in Formaldehyd 300.
- von Azetessigsäure im Harn 296. 297.
- von Benzidin 280
- von Blausäure 402—409 545 546.
- von Blausäure mittels Blutkörperchen und Wasserstoffperoxyd 545 546
- von Blausäure mittels Kuprisalz und Guajakol 408.
- von Blausäure mittels Kuprisalz und Guajakinktai 402—408
- von Blausäure mittels Kuprisalz und Kreosol 408.
- von Blausäure mittels Kuprisalz und α -Naphthol 408.
- von Blausäure mittels Kuprisalz und Phenolphthalein 408
- von Blausäure mittels Kuprisalz und Phthalphenon 408
- von Blausäure mittels Kuprisalz und Veratylamin 408.
- von Blut 250 473—478. 550.
- von Blut auf Eisen und Rost 477.
- von Blut durch die Benzidin-Wasserstoffperoxydreaktion 250. 478
- von Blut durch die Guajak-Wasserstoffperoxydreaktion 478.
- von Blut durch die Zuckerverbrennungsprobe 478.
- von Blut im Harn 250.

Nachweis von Blut mittels Guajakinktatur 473—478.

- von Borsaure mittels der Kurkumapapierprobe 308. 309.
- von Bromiden 306.
- von Bruzin 466 467. 520.
- von Bruzin mittels des Cerdioxyd-Schwefelsäurereagens 520.
- von Buttersäure in Glycerin 207.
- von Caulophyllin 576.
- von Chinin und Konchinn durch Verfärbung mit Wasserstoffperoxyd-Kupfersulfat 101.
- von Chlorat mit Anilinsulfat und konzentrierter Schwefelsäure 572 573.
- von Chlorat und Nitrat nebeneinander 418.
- von Chlorwasserstoff im Magensaft 570.
- von Cholesterin 225 558.
- von Cholin mit Alloxan und Salzsäure 568. 569.
- von Cholin mittels der Dragendorff'schen Wismutprobe 588
- von Chrysophansäure 49
- von Colchicin 198 249.
- von Dehydromorphen 574.
- von Eulzin 572
- von Eisen mittels Protokateschäure 260
- von Eiweiß 92. 93 233 284 251. 252 562—564
- von Eiweiß durch die Biuretreaktion 92. 93.
- von Eiweiß durch die Liebermann'sche Reaktion 254.
- von Eiweiß durch die Mohr'sche Reaktion 233.
- von Eiweiß durch die Reichle'sche Reaktion 234
- von Eiweiß mittels Alkaloidreagenzien 251.
- von Eiweiß mittels Esbach's Reagens 252.
- von Eiweiß mittels Ferrozyankalium 252.
- von Eiweiß mittels Kochprobe 251.
- von Eiweiß mittels Pikrinsäure 252.
- von Eiweiß mittels Salpetersäure 251.
- von Emodinen 49.
- von Erdölgesch mittels der Quecksilberbromidfällungsprobe 595. 596.
- von Essigsäure 207
- von Formaldehyd bei der Einwirkung von Ozon auf Methan 383.
- von Formaldehyd durch die Benzidinreaktion mit Wasserstoffperoxyd 333
- von Formaldehyd durch die Guajakbläuung mit Terpentinol 333.
- von Formaldehyd durch die Kata-

- lasereaktion mit Wasserstoffperoxyd 888.
 Nachweis von Formaldehyd durch die Bildung von Anhydroformaldehydamin 555.
 — von Formaldehyd durch die Bildung von Tetramethyldiamidodiphenylmethan 555.
 — von Formaldehyd durch die Farbenreaktion mit Eisenchlorid-Salzsäure 555.
 — von Formaldehyd durch die Farbenreaktion mit Ferrisulfat-Schwefelsäure 555.
 — von Formaldehyd durch die Farbenreaktion mit Gallussäure-Schwefelsäure 555.
 — von Formaldehyd durch die Farbenreaktion mit Kaliumsulfat-Schwefelsäure 555.
 — von Formaldehyd durch die Farbenreaktion mit Karbazol-Schwefelsäure 555.
 — von Formaldehyd durch die Farbenreaktion mit Morphin-Schwefelsäure 555.
 — von Formaldehyd durch die Farbenreaktion mit Phenol-Schwefelsäure 555.
 — von Formaldehyd durch die Farbenreaktion mit Vanillin-Salzsäure 555.
 — von freier Mineralsäure in Arsenik 259.
 — von freier Mineralsäure in Ferrioxalat 259.
 — von freier Mineralsäure in organischen Säuren 259.
 — von freier Salzsäure im Magensaft durch die Dimethylamidobenzolreaktion 124.
 — von freier Salzsäure im Magensaft durch die Günzburgsche Reaktion 124.
 — von freier Salzsäure im Magensaft durch die Kongorotprobe 124.
 — von freier Salzsäure im Magensaft durch die Methylvioletprobe 124.
 — von freier Salzsäure im Magensaft durch die Tropäolinprobe 124.
 — von Furfural 248.
 — von Furfural in Brantwein 248.
 — von Furfural in Spiritus 248.
 — von Furfural mit Anilin 248.
 — von Furfural mit Anilinazetat 248.
 — von Furfural mit α -Naphthol 248.
 — von Gallenfarbstoff im Harn nach Ehrlich 249.
 — von Gallenfarbstoff im Harn nach Gmelin 250.
 — von Gallensäure 223 226 229. 244.
 — von Gallussäure 298.
 — von Giften nach Zerstörung organi-
 scher Substanzen nach Bietaus Verfahren 422.
 Nachweis von Glukose mit Orzin 220.
 — von Glukuronsäure 73. 74. 219. 220. 224.
 — von Glukuronsäure neben Pentosen 224.
 — von Glykozyamin durch die Trommerprobe 81.
 — von Glykozyamin durch die Trommerprobe 81.
 — von Glyoxalsäure 564. 565.
 — von Glycerin 590.
 — von Hämoglobin neben Ferrosalzen 478.
 — von Harnstoff 247. 248. 589.
 — von Harnstoff nach Brücke mittels Oxalsäure 589.
 — von Harzölen in Mineralölen 14.
 — von Hippursäure nach Lücke 188.
 — von Hydrastin mittels Fröhdeschem Reagens 518.
 — von Hydrastin mittels Mandelinschem Reagens 518.
 — von Hydroxylgruppen 517.
 — von Hydroxylionen durch die Reduktionsproben des Traubenzuckers 90. 91.
 — von Hypojoditen in Reaktionsgemischen 274.
 — von Indikan 198. 558.
 — von Indol 559 562. 568.
 — von Invertzucker neben Rohrzucker 61. 75. 76.
 — von Invertzucker neben widerstandsfähigen Zuckern 61 75 76 242.
 — von Iridium durch Aufströmen von Wasserstoff 824.
 — von Kienöl in Terpentinöl 573.
 — von Kodein 230. 516 573. 574.
 — von Kodein mittels Fröhdeschem Reagens 516.
 — von Kodein mittels Salpetersäure-Schwefelsäure 573.
 — von Kodein mittels Salzsäure-Schwefelsäure 574.
 — von Kohlenwasserstoff in der Grubenluft 815.
 — von Kreatinin siehe Kreatininachweis.
 — von Kupfer in Wasser durch die Guajak-Kupferreaktion 405.
 — von Lavalose 144 145.
 — von Lavalose neben Dextrose 144.
 — von Lignin in Papier durch salzsaures Benzidin 567.
 — von Margarine 226.
 — von Menhadentran in Dorschlebertan 573.
 — von Methan 819. 920.

Nachweis von Methylalkohol in Aethylalkohol 402. 558. 559.
 — von Methylpentosen 221. 222.
 — von Methylpentosen mit Alkohol-Schwefelsäure 221.
 — von Methylpentosen mit Anilinazetat 221.
 — von Methylpentosen mit konzentrierter Salzsäure 221.
 — von Methylpentosen mit Salzsäure + Phlorogluzin 221.
 — von Milchsucker durch Karamelgenuß bei der Alkalzerstörung 58.
 — von Milchsucker durch Karamelisierung beim Kochen mit verdünnten Mineralsäuren 142.
 — von Mineralsäure in Essig 375.
 — von Morphin 94—96. 230. 516. 518. 556. 557. 561. 578. 574.
 — von Morphin mit Ferrosulfatammoniak 95. 96.
 — von Morphin mit Kupferoxydammoniak 94.
 — von Morphin mit Kupferoxydammoniak und Wasserstoffperoxyd 95.
 — von Morphin mittels Fröhdeschem Reagens 516.
 — von Morphin mittels Mandelinschem Reagens 518.
 — von α -Naphthol 230. 588.
 — von α -Naphthol in β -Naphthol 588.
 — von Narkotin 229. 244. 245. 517. 518.
 — von Narkotin mittels Fröhdeschem Reagens 517.
 — von Narkotin mittels Mandelinschem Reagens 518.
 — von Natrium durch die Ammoniumuranylasetatreaktion 312.
 — von Natrium durch die Ammoniumuranylasetatreaktion, Hemmung in Gegenwart von Kaliumsalzen 312.
 — von Nitrat durch die Indigoprüfung 297.
 — von Nitrit 250. 297.
 — von Opiumalkaloiden mit arsensäurehaltiger Schwefelsäure 574.
 — von Oximinoessigsäure 564. 565.
 — von ω -Oxymethylfurfural 238—248.
 — von Oxyssäuren 211.
 — von Ozon durch alkoholische Tetramethylbase 395.
 — von Ozon durch die Silber-Eisenkatalyse 895.
 — von Ozon durch die Silberkatalyse 895. 896.
 — von Ozon in der Flamme 896.
 — von Ozon in der Luft mittels Jodkaliumstärkepapier 554.
 — von Palladium durch Aufströmen von Wasserstoff 824.

Nachweis von Papaverin mittels Fröhdeschem Reagens 517.
 — von Pentosazon mit Vanillin-Salzsäure 220.
 — von Pentose mittels Orzin-Salzsäure 569.
 — von Pentose mittels Phlorogluzin-Salzsäure 569.
 — von Pentose mittels Vanillin-Salzsäure 569.
 — von Pentose nach Bial 220. 224.
 — von Pentose nach Jolles 220. 221.
 — von Pentose nach Neumann 219. 220.
 — von Pentose nach Reichel 219.
 — von Pentose nach Salkowski 219.
 — von Pentose nach Tollens und Mitarbeitern 218. 219. 224.
 — von Pentosen 212. 217—221. 224. 569.
 — von Peroxydase mittels Benzidin 581.
 — von Peroxydase mittels Guajaktinktur 578.
 — von Pferdefleisch durch die Prazipitationaktion 178.
 — von Pferdefleisch durch Glykogenbestimmung 178.
 — von Phenazetin 189—192. 519.
 — von Phenazetin mittels Mandelinschem Reagens 519.
 — von Phenolen 230.
 — von Phlorogluzin 230.
 — von Phosphor durch die Leuchtprobe 540—545.
 — von Phosphor durch die Ueberführung in Phosphorsäure mittels Kupfersulfat 409. 410.
 — von Phosphorsäure und Phosphaten in der Wasserstofflampe 541. 542.
 — von Pikrotoxin 245.
 — von Pilokarpin 101. 518. 519. 557.
 — von Pilokarpin mittels Mandelinschem Reagens 518. 519.
 — von Piperin 245.
 — von Platin durch Aufströmen von Wasserstoff 324.
 — von Platin durch Jodkalium 250. 251.
 — von Proteinsubstanzen 558.
 — von Pyrogallol 298.
 — von Quecksilber im Harn 253. 276.
 — von Quecksilbersalzen mit Diphenylkarbazid 100.
 — von Quecksilberspuren mit Hilfe der Smithsonschen Kette 322.
 — von Quecksilberspuren mit Hilfe des Zink-Goldpaars 522.
 — von Raffinose im Rohrzucker 147.
 — von Resorzin 230.
 — von Rhamnose 221. 222.
 — von Rhodanaten 231.
 — von Rhodium durch Aufströmen von Wasserstoff 324.

Nachweis von Rohrzucker durch Farbenreaktionen mit Ammoniummolybdat 143.
 — von Rohrzucker durch Farbenreaktionen mit Diphenylamin 142 144. 145 230.
 — von Rohrzucker durch Farbenreaktionen mit Huminkörperbildung 236.
 — von Rohrzucker durch Farbenreaktionen mit Naphtholen 142 231. 232.
 — von Rohrzucker durch Farbenreaktionen mit Orzin 231.
 — von Rohrzucker durch Farbenreaktionen mit Phenol 231.
 — von Rohrzucker durch Farbenreaktionen mit Phlorogluzin 142. 231.
 — von Rohrzucker durch Farbenreaktionen mit Pyrogallol 142 231.
 — von Rohrzucker durch Farbenreaktionen mit Resorcin 142—144. 231. 242. 243.
 — von Rohrzucker durch Farbenreaktionen mit Sesamöl 227.
 — von Rohrzucker in Milch 142. 143. 243.
 — von Rohrzucker in Wein 143.
 — von Rohrzucker neben Milchzucker 142. 143 236.
 — von Rohrzucker neben anderen Zuckern 64 142 143. 236. 242. 243.
 — von Rohrzucker neben anderen Zuckern in Milch 243.
 — von Rohrzucker neben Traubenzucker 64.
 — von Salzyllaten und Salzyllsäure 207. 557 562.
 — von Salizylsäure durch Esterifizierung 207.
 — von Salpeter 489
 — von Salpetersäure mit Anilinsulfat und konzentrierter Schwefelsäure 572. 573.
 — von Salpetersäure mit Bruzin 261.
 — von Salpetersäure mit Bruzin neben salpetriger Säure 261.
 — von salpetriger Säure mit Bruzin 261.
 — von salpetriger Säure mit Metaphenylendiamin 414
 — von Santonin 49. 245.
 — von Santoninfarbstoff im Harn 49
 — von Saponinen 235
 — von Saponinen, mikrochemischer 235.
 — von schlagenden Wetter 319—328
 — von Schwefelkohlenstoff im Leuchtgas 228. 401
 — von Sesamöl 226—229. 246. 247
 — von Skatol 235. 482. 562. 563.
 — von Skatol mittels konzentrierter Schwefelsäure und Ferrisal 482.
 — von Skatol und Indol mit Glukose,

Laktose, Rohrzucker, Stärke und Zellulose 235.
 Nachweis von Solanin 179
 — von Spuren atherischer Öle durch die Hemmung des Phosphorleuchtens 538.
 — von Stärkemehl in Butter 589.
 — von Stärkemehl in Preßhefe 159
 — von Stärkerup in Honig 154—158
 — von Stoffen, die charakteristische Reaktionsprodukte bilden, durch Chlorzinkkondensation 523
 — von Strychnin mittels Ceroxyduloxyd-Schwefelsäure 520.
 — von Strychnin mittels einem Cerdioxid-Schwefelsäuregemisch 519
 — von Strychnin mittels Mandelinschem Reagens 518
 — von Sublimat in Kalomel 428.
 — von Sublimatpuren 532
 — von Süßstoffen mit Sesamöl 227.
 — von Tannin 298.
 — von Tetrahydrochinolin durch Umwandlung in Skatol 507
 — von Thebain mittels Fröhdeschem Reagens 516.
 — von Thymol 230. 517.
 — von Thymol mittels Fröhdeschem Reagens 517.
 — von Tolidin 260
 — von Traubenzucker durch Agostinis Goldreagens 66.
 — von Traubenzucker durch den Farbenumschlag (gelb → rot) der Pikrinsäure 60. 61.
 — von Traubenzucker durch den Farbenumschlag (rot → gelb) des Safianins 60.
 — von Traubenzucker durch die Entfärbung des Indigiblaus und Indigrots 62
 — von Traubenzucker durch die Entfärbung des Methylenblaus 61.
 — von Traubenzucker durch Ferrosulfat 64.
 — von Traubenzucker durch Geruch nach verbranntem Zucker (Karamell) 57.
 — von Traubenzucker durch Hydrazinsulfosäure 62.
 — von Traubenzucker durch Jaworowskys Ammoniakreagens siehe Sublimatreduktion zum Nachweis des Traubenzuckers.
 — von Traubenzucker durch Knappsche alkalische Zyanquecksilberlösung 67 bis 70.
 — von Traubenzucker durch Kobaltnitrat 64.
 — von Traubenzucker durch Neßlers Reagens 67.

Nachweis von Traubenzucker durch Nickelsulfat 64.
 — von Traubenzucker durch Nitrobenzol und Ammoniummolybdat 62. 63.
 — von Traubenzucker durch Phenylhydrazinchlorhydrat 62.
 — von Traubenzucker durch Orthomethoxyphenylpropionsäure 62.
 — von Traubenzucker durch Saccharose Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung 63 bis 70.
 — von Traubenzucker nach Campani 66.
 — von Traubenzucker nach Mohr, Reichl, Ihl, v. Udránszky und Tollens 220. 231 232. 233.
 — von Traubenzucker nach Moore-Heller 51. 57.
 — von Traubenzucker nach Nylander 66. 71—73.
 — von Traubenzucker nach O. Schmidt-Rabner 66.
 — von Traubenzucker nach Seegens Modifikation 77 78.
 — von Traubenzucker und Rohrzucker (nach der Inversion) durch die Reduktion von molybdänsäurem Ammon, Molybdän- und Wolframsäure 63 143.
 — von Typsin im Harn 811.
 — von Tyrosin 245.
 — von unterchloriger Säure mit Anilinsulfat und konzentrierter Schwefelsäure 572. 573.
 — von Veratrin 229 245. 517 519.
 — von Veratrin mittels eines Cardoxyd-Schwefelsäuregemisches 519.
 — von Veratrin mittels Fröhdeschem Reagens 517.
 — von Verfälschungen der Öle durch die Maumenészahl 578.
 — von Wasserstoffperoxyd durch die Indigoxydation in Gegenwart von Ferrosulfat 480. 481.
 — von Wasserstoffperoxyd durch mit Kupfersulfat aktiviertes Ferrosulfat 419.
 — von Wasserstoffperoxyd im Harn 480. 481.
 — von Wasserstoffperoxyd in Milch nach Feder 237.
 — von Wasserstoffperoxyd, vermeintlicher, in Pflanzensamen 479.
 — von Wasserstoffperoxyd mit Jod 265. 266.
 — von Wasserstoffperoxyd mittels Bleessig und Jodkalium 260.
 — von Weinsäure 98. 421.
 — von Weinsäure in Zitronensäure 421.
 — von Wismut mittels Jodkalium 521.
 — von Zink in Gegenwart von viel Chrom 516

Nachweis von Zucker durch alkalische Silberlösungen 70.
 — von Zucker durch chromsaures Kali in alkalischer Lösung 71.
 — von Zucker in Abwässern 232. 233.
 — von Zucker mittels Kupferlösungen 74—89.
 — von Zucker nach Campani 78 79.
 — von Zucker nach Horsley 71.
 — von Zucker nach Romijn 71.
 — von Zucker nach Worm-Müller 78.
 — von Zuckerkalk in Milch 143.
 — von Zyan in Leuchtgas 406. 407.
 Naphta-Formaldehydreaktion 560
 Naphtalinformel, zentrische, Stützen derselben durch katalytische Hydrierung 345.
 Naphtalinoxidation 422. 580.
 Naphtalinzusatz bei der Schwefel-, Halogen- und Phosphorbestimmung mittels der kalorimetrischen Bombe 864.
 Naphtenuntersuchung mittels katalytischer Hydrierung 511.
 α -Naphtol-Ameisensäurereaktion 568.
 α -Naphtol 521.
 α -Naphtol-Furfurolreaktion 230. 231 233. 234.
 α -Naphtol-Kupfersulfatreaktion auf Blausäure 408.
 α -Naphtolnachweis 230. 583.
 α -Naphtol- ω -Oxymethyl-Furfurolreaktion 231—234. 241.
 β -Naphtol- ω -Oxymethyl-Furfurolreaktion 231.
 α -Naphtol-Rhodanreaktion 231.
 Naphtoresorzin, Anwendung bei der Kreisichen Reaktion 229.
 — Anwendung für den Galaktosenachweis 232 233.
 — Anwendung für den Galaktosenachweis in Raffinose, Stachyose und anderen fruktosehaltigen Zuckern 232 233.
 — Anwendung für den Glukuronsäurenachweis 224.
 — Anwendung für den Pentosenachweis 217. 219. 224.
 — Anwendung zum Nachweis von Glukose, Mannose und Galaktose 232.
 Naphtoresorzin-Aldehydreaktion 566. 567 (siehe ferner Kreisiche Reaktion).
 Naphtoresorzin-Furfurolreaktion 217.
 Naphtoresorzin-Galaktosereaktion 232. 233.
 Naphtoresorzin-Glukuronsäurereaktion 219. 224.
 Naphtoresorzin-Ligninreaktion 567.
 Naphtoresorzin-Pentosereaktion 217. 219 224

- Naphtoresorzin-*o*-Oxymethylfurfuralreaktion 232. 238.
- Naphtoresorzinreaktionen 53. 217. 219. 224. 229. 232. 238. 566. 567.
- α*-Naphtylamin-Eisenchloridreaktion 298.
- α*-Naphtylamin-Ozonreaktion 298.
- α*-Naphtylamin-Salpetrigsäurereaktion 298.
- o*-Naphtylamin-Wasserstoffperoxydreaktion 298.
- Naphtylphenylhydrazinreaktion von Pentosen 212.
- Narkotikawirkung auf die Sauerstoffverarmung der Zelle 531.
- Narkotin-Furfuralreaktion 229. 244. 245.
- Narkotin-Hexamethylenetetraminreaktion 572.
- Narkotinnachweis 229. 244. 245. 517. 518. 572.
- Narkein-Hexamethylenetetraminreaktion 572.
- Naszierender Wasserstoff 543.
- Natriumamalgam, Anwendung zur Nitratbestimmung 427.
- Natriumarsenit und arsenige Säure zur Titration der Uebermangansäure 390 bis 393.
- Natriumarsenitlösung, Anwendung bei der Jodidbestimmung neben Bromiden oder Chloriden von Ditz und Margosches 587.
- Natriumazetat, Anwendung zur Veränderung der Farbenreaktion von Salizylsäure mit Eisenchlorid 297.
- Natriumazetatwirkung auf die Farbenreaktion von Gallussäure mit Ferrosulfat 575.
- auf die Quecksilbersalz Diphenylkarbazidreaktion 100.
- Natriumbikarbonat einfluß auf die Direkttitration der schwefligen Säure mit Jodlösung 276.
- Natriumchloridwirkung auf die Azetchloranilidumlagerung 287. 288.
- auf die Gefrierpunkterniedrigung 287. 288.
- auf die Löslichkeit der *o*-Phtalsäure 287. 288.
- Natriumformatkatalyse von monobromessigsaurem Natron 8.
- Natriumhypobromit-Harnstoffreaktion 589. 590.
- Natriumhypobromitwirkung auf Schwefel im Leuchtgas 326.
- Natriumhypobromit-Zuckerreaktion 590.
- Natriumhypophosphit, Anwendung zur Eisenchloridreduktion 528.
- Natriumhyposulfit, Beteiligung desselben bei der Reduktion von Phenanthren und Nitrokörpern 389.
- Natriumjodatreduktion durch Wasserstoffperoxyd 270.
- Natriumkarbamat-Hypobromitreaktion 306.
- Natriumkarbonat, Anwendung zum Aufschluß von Legierungen 354.
- Anwendung zur Oxydation des Schwefels im Platintiegel nach Eschks 354.
- Natriumkarbonatwirkung auf die Quecksilbersalz-Diphenylkarbazidreaktion 100.
- Natriummolybdat in konzentrierter Schwefelsäure als Reagens 516—518.
- Natriummonosulfid, Verwendung bei der Fehlingschen Zuckerbestimmung 85.
- Natriumnachweis, mikrochemischer 312.
- Natriumnitratwirkung auf die Lösung von Quecksilber in Salpetersäure 472.
- Natriumnitrit, Anwendung zum Eiweißnachweis 562. 563.
- Anwendung zum Indolnachweis 562. 563.
- Anwendung zum Salizylsäurenachweis 562.
- Anwendung zum Skatolnachweis 562. 563.
- Anwendung zur Herstellung des Diazobenzolsulfosäureagens 249.
- Natriumoxalat, Anwendung für die Titration des Permanganates 458.
- Natriumpalladiumchlorid 318.
- Natriumperoxydwertbestimmung 500.
- Natriumpersulfat als „Modell“ für die Peroxydase 581.
- Natriumphosphit, Beteiligung desselben bei der Gallenfarbstoffreduktion 338.
- Natriumpikrat-Palladiumlösung 341.342.
- Natriumpyrophosphithydrolyse 28.
- Natriumsalzwirkung auf die Bac. anthracis-Protease 295.
- Natriumsulberat 119.
- Natriumsulfatwirkung, antagonistische, auf Chlorkalium 294.
- auf die Lösung des Zinks in Schwefelsäure 537.
- auf Eiweiß in der Hitze 299.
- Natriumsulfid, Anwendung bei der Chlor- und Biombestimmung mittels der kalorimetrischen Bombe 364. 365.
- Natriumsulfid als Platinauflöser 251.
- Natriumsulfidwirkung auf die Azetaldehydfällung mittels Quecksilberoxyd 300.
- auf die Kupfersalzprobe von Aliamet 298.
- Natriumtartratwirkung auf die Mitfällung von Kupfer durch Kadmium 595.
- Natriumthiosulfatitstellung 586.

- Natriumthiosulfattitration des Jods 361. 466.
- Natronkalk-Chlorkalziumrohr, Anwendung beim Dammstedtverfahren 369. 370
- Natronkalk zur Absorption von Kohlensäure 377. 400.
- Natronlauge, Anwendung bei der Nitratbestimmung von de Koninck und Beckurts 490.
- Natronsalzwirkung auf die Phosphorsäurereduktion 542.
- Naturhonigunterscheidung von Kunsthonig 239—242.
- Naturweinreaktion mit Rhodanwasserstoff 281.
- Nebenreaktionen 38. 381. 444. 512
- bei der katalytischen Spaltung mittels Nickel 512.
 - bei der Oxalsäure-Permanganatreaktion 444.
 - in der Verbrennungsohre 381
 - Beschleunigung durch die heiße Kontaktmasse 381
- Nebenwirkungen von katalysierenden Säuren 282. 286
- Negative Katalyse siehe Katalyse, negative.
- Neflars Reagens 67. 264 414 580
- Reagens, Anwendung zur Bestimmung von Ammoniak 414.
 - Reagens, Verwendung zum Traubenzuckernachweis 67.
- Neutralsalzeinfluß auf die Färbung der Protokatechusaure-Eisenreaktion 260.
- auf die Jodionenkatalyse des Wasserstoffperoxyds 265.
- Neutralsalzsorption 299
- Neutralsalzbestimmung 296.
- Neutralsalzkatalysen siehe Beschleunigung und Verzögerung durch Neutralsalze.
- Neutralsalz-Säurekomplex 288.
- Neutralsalzwirkung 277—292. 295 296. 299 300. 305. 308. 310. 311
- Abhängigkeit von der Qualität und Quantität von Salz und Säure sowie Temperatur 278. 284.
 - auf Alkalkatalysen 279 287. 289 308.
 - auf das sich umwandelnde Substrat 289
 - auf den Rotationsrückgang des Glukoseanhydrids durch Säuren 280.
 - auf den Rotationsrückgang der Raffinose 281.
 - auf die Abspaltung von Ammoniak durch Basen 380
 - auf die Bildung von Zinkproteinverbindungen 295.
- Neutralsalzwirkung auf die Brom-Ameisensäurereaktion 279.
- auf die Diazetonalkoholsplaltung 280
 - auf die Dissoziation der Kohlensäure 281.
 - auf die Dissoziation von Säuren und Basen 308.
 - auf die Esterifizierung 311.
 - auf die Esterkatalyse durch Salpetersäure 279 287.
 - auf die Esterkatalyse durch Salzsäure 279. 287
 - auf die Esterkatalyse durch Schwefelsäure 279 287
 - auf die Fällung des Goldes durch Zinnchlorür 305.
 - auf die Ferrosulfat-Chlorsäurereaktion 281
 - auf die Formaldehydfällung mit wäßrigen Peptonlösungen 300.
 - auf die Geschwindigkeit der Ester-spaltung durch Säuren 115 116. 279. 280 287. 288.
 - auf die Geschwindigkeit der Inversion siehe Neutralsalzwirkung auf die Inversionsgeschwindigkeit.
 - auf die Geschwindigkeit und das Gleichgewicht des Diazoessigesterzerfalls 131. 132
 - auf die Globulinleuzthinausflockung 292.
 - auf die Halogenitoxydation zu Halogenat 281. 282
 - auf die Inversionsgeschwindigkeit 115. 116. 117. 120—122. 278 279 282 288. 287. 296. 308
 - auf die Jodsäure-Schwefligsäurereaktion 281.
 - auf die Jodstärkerreaktion 308
 - auf die Leuzthinfällung durch Salzsäure 292.
 - auf die Löslichkeit der Globuline 299.
 - auf die pflanzliche Atmung 295.
 - auf die Reaktionsbahn des Diazoessigesterzerfalls 310.
 - auf die Reduktionsgeschwindigkeit der Salpetersäure bei Anwendung des Kupferzinkpaares 414
 - auf die Rhodankalziumfällung des Eiweiß 292.
 - auf die Rohrzuckerinversion durch Salpetersäure 279.
 - auf die Rohrzuckerinversion durch Salzsäure 279 287.
 - auf die Rohrzuckerinversion durch Schwefelsäure 279. 287.
 - auf die Salzinsspaltung 279
 - auf die Säuredissoziation 281. 287. 288. 308.

Neutralsalzwirkung auf die Umlagerung des Acetylchloranilids in p-Chloracetanilid 283.

— auf die Verseifung durch Basen 279. 287.

— auf die Viskosität wäßriger Lezithin-emulsionen 292.

— auf die Zurückdrängung der Harnsäuresersetzung durch Piperazin 280.

— auf Eiweiß 299.

— auf Katalysator und Substrat 289.

— auf Löslichkeitsverhältnisse 299.

— auf Polymolekülbildung 299.

— Bedeutung der elektrischen Ladung der Ionen für dieselbe 289.

— Bedeutung der Ionenwertigkeit für dieselbe 289.

— Erklärungsmöglichkeiten 287—289.

— gegensätzliche, der Chloride (und Nitrate) und der Sulfate 287 289.

— der Säuren allein 117. 279. 282.

— durch Ionen 277.

— durch undissoziierte Moleküle 277.

— Mechanismus 287.

— Theorie 278—290.

Nichtelektrolytwirkung 277.

Nickel als Induktor von Fällungsreaktionen 514.

— als Palladiumträger 533.

— als Sukkativ 429.

Nickelammoniumsulfat 304

Nickelbestimmung, maßanalytische 301.

Nickelchloridkondensationen 525.

Nickeldraht als Beschleuniger von Gasverbrennungen 379.

Nickelersatz bei der katalytischen Reduktion 510.

Nickelherstellung aus Nickelkarbonyl 508.

— aus Nickelnitrat 509.

Nickelkarbonyl, Anwendung zur Herstellung von Nickel für katalytische Hydrierungen 508

Nickelkarbonylbestimmung 584.

Nickelmitfällung 471

Nickelnitrat, Anwendung zur Herstellung von Nickel für die katalytische Hydrierung 509.

Nickelhydroxydfällung mittels Ammoniak 308.

Nickelsulfidlösung 101.

Nickeloxydreduktion zu metallischem Nickel 509.

Nickeloxydwirkung auf die reversible Kohlenoxydspaltung 497.

Nickeloxydulwirkung auf die elementaranalytische Verbrennung 497.

Nickelrohr, Anwendung bei dem Apparat von Breteau und Leroux 362

Nickelspirale, Anwendung zur Bestim-

mung von Äthan neben Methan und Wasserstoff 513.

Nickelstahl 594.

Nickelsulfat als Zuckerreagens 64.

Nickelsulfatfällung, Beeinflussung durch Ammoniumsulfat 301. 302.

Nickelsulfatprobe auf Traubenzucker nach Dayk 64.

Nickelsulfatwirkung auf die Kobaltnitratkatalyse von Hypobromitlösungen 499.

Nickelsulfidfällung, Beeinflussung durch Ammoniumsulfat 301. 302.

— durch Schwefelammonium 301.

Nickeltiegel, Einfluß desselben auf die Ueberhitzungsreaktion 513. 514.

Nickeltrennung von Eisen 495.

— von Eisen + Kobalt 495

— von Kobalt 495.

Nickelwirkung auf Äthylalkohol 511

— auf Äzetylen 410 502.

— auf Benzylalkohol 512.

— auf die Ameisensäureanlagerung 512.

— auf die Reduktion von Aldehyden 505.

— auf die Reduktion von aliphatischen, aromatischen und hydroaromatischen Alkoholen 504. 505.

— auf die Reduktion von aliphatischen, aromatischen und hydroaromatischen Aminen 504.

— auf die Reduktion von aliphatischen, aromatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen 503. 504.

— auf die Reduktion von aromatischen Halogeniden, Nitro- und Aminohalogeniden 505.

— auf die Reduktion von Biszykloketen 508.

— auf die Reduktion von Estern 506.

— auf die Reduktion von Chinolin 506.

— auf die Reduktion von Chinenen 505.

— auf die Reduktion von Furan 507

— auf die Reduktion von heterozyklischen Verbindungen 506. 507.

— auf die Reduktion von hydroaromatischen Ringsystemen 503 504.

— auf die Reduktion von Indol 507.

— auf die Reduktion von Isotritilen 506.

— auf die Reduktion von Karbazol 507.

— auf die Reduktion von Ketonen, Ketonensäuren und Diketonen 503.

— auf die Reduktion von Kohlendioxyd 508.

— auf die Reduktion von Kohlenoxyd 508

— auf die Reduktion von Leinölsäure 501

— auf die Reduktion von Limonen 510.

- Nickelwirkung auf die Reduktion von Linalool 501.
- auf die Reduktion von Methylzyklohexen 510.
 - auf die Reduktion von Nitrilen 506.
 - auf die Reduktion von Nitrokörpern 506.
 - auf die Reduktion von Oximen 505.
 - auf die Reduktion von Oxyden von Aethylenverbindungen 505.
 - auf die Reduktion von Oxyden von ungesättigten Radikalen 506.
 - auf die Reduktion von Pyrrol 507.
 - auf die Reduktion von Säureamiden 506.
 - auf die Reduktion von Säureanhydriden 505.
 - auf die Reduktion von Säuren 505 508.
 - auf die Reduktion von Salpetersäure 508.
 - auf die Reduktion von Salpetersäureester 508
 - auf die Reduktion von Salzen 505
 - auf die Reduktion von Stickoxyd 507.
 - auf die Reduktion von Stickstoffdioxid 508
 - auf die Reduktion von Stickstoffoxydul 508.
 - auf die Reduktion von Stilben 510.
 - auf die Reduktion von Styrol 510.
 - auf die Reduktion von Zyklohexen 510.
 - auf die Spaltung der Alkohole 511. 512.
 - auf die Spaltung des Benzylalkohols 512
 - auf die Wasserzerlegung 513.
 - auf Furfuro 487.
 - auf Kamphen und Wasserstoff 508
 - auf katalytische Spaltungen 511 bis 513
 - auf Kohlenwasserstoffe 410
 - auf künftliches Erdöl vom Typus des amerikanischen Petroleums 502.
 - auf künftliches Erdöl vom Typus des kaukasischen Petroleums 502.
 - auf Leuchtgas 528.
 - auf primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole 487. 512.
 - auf Seitenkette und Kern bei der katalytischen Hydrierung 510. 511
 - auf sekundäre Alkohole 512.
 - auf cyclische und hydrocyclische Kohlenwasserstoffe 345.
- Niobanaleitlichkeitsbeeinflussung 258.
- Nitratbestimmung 382. 414—417 427 466.
- durch Reduktion mittels Natriumamalgam 427.
- Nitratbestimmung, jodometrische 466.
- mit Hilfe des Eisenkupperpaars 415 bis 417.
 - mit Hilfe des Kupferzinkpaars 414. 415.
- Nitratmitfallung als Fehlerquelle bei der Sulfatbestimmung 526
- Nitratnachweis durch die Indigoprüfung 297.
- neben Chlorat 418
- Nitratreduktion durch Schwefelsäure und Eisenpulver 415.
- durch Schwefelsäure und Eisen + Kupfer 415. 416 417
 - mittels eines verzinkten Eisenrohrs 491.
 - mittels Zink-Eisen in saurer Lösung 491. 492.
- Nitrat-Salzsäurereaktion 466.
- Nitrat-Strychninreaktion 307.
- Nitratwirkung auf die Bildung des Kaliumplatinate 305.
- auf die Diazetonalkoholsplaltung durch Basen 280
 - auf die Esterkatalyse mittels Salpetersäure 279. 287
 - auf die Kuprihydroxydfällung 305
 - auf die Lösung von Kupfer in Salpetersäure 472.
 - auf die Lösung von Quecksilber in Salpetersäure 472
 - auf die Rohrzuckerinversion 279.
 - auf die Salpetersäuredissoziation 287.
 - auf die Verseifung durch Basen 279.
 - auf reduziertes Strychnin 307.
- Nitratzeretzung bei der Verbrennung 497.
- Nitrat-Zinkreaktion 489—491.
- Nitratzerückhaltung durch Manganoxyd 497.
- Nitridbildung, intermediäre, als Ursache der Stickstoffabspaltung mittels Eisen 488.
- intermediäre, als Ursache der Stickstoffabspaltung mittels Kupfer 488.
 - intermediäre, und Stickstoffübertragung 412. 488
- Nitrierverseifung 205.
- Nitritbestimmung 382. 414. 416. 417.
- mit Hilfe des Eisenkupperpaars 416. 417.
 - mit Hilfe des Kupferzinkpaars 414
- Nitritnachweis von Gries 297.
- von Schonen 250.
- Nitrit-Salzsäureagens 558. 559. 562. 568.
- Nitritsalzsäurewirkung auf die Acetaldehyd-Eiweißreaktion 559.
- auf die Dimethylaminobenzaldehyd-Eiweißreaktion 562. 568

- Nitritsalzskurewirkung auf die p-Dimethylaminobenzaldehyd-Indolreaktion 562. 568.
- auf die p-Dimethylaminobenzaldehyd-Skatolreaktion 562. 568.
 - auf die Formaldehyd-Eiweißreaktion 558. 559. 562
 - auf die Glyoxalsäure-Indolreaktion 562
 - auf die p-Nitrobenzaldehyd-Indolreaktion 562. 568
 - auf die p-Nitrobenzaldehyd-Skatolreaktion 562. 568.
 - auf die Reaktionen aromatischer Aldehyde mit Phenolen 562.
 - auf die Reaktionen heterozyklischer Aldehyde mit Phenolen 562.
- Nitrit-Strychninreaktion 307.
- Nitritwirkung auf Metachinidobenzol 297.
- auf reduziertes Strychnin 307.
- Nitrobenzolbildung nach der Sandmeyer'schen Reaktion 413.
- Nitrobenzol-Kienolreaktion 578.
- Nitrobenzolreduktion durch Eisenchlorür 492.
- Nitrobenzolwirkung auf die Bromsäure-Jodwasserstoffreaktion 553.
- auf die Oxalsäureoxydation 558
- Nitrokorperhydrierung mittels Eisen 488.
- Nitrokorperreduktion mittels Palladium in Gegenwart von Natriumhyposulfit 389
- mittels Platin und Wasserstoff 345
- Nitrometer, Anwendung zur Messung des Sauerstoffs bei der Wertbestimmung des Braunsteins mittels Wasserstoffperoxyd 467.
- Nitroprussid-Eisenchloridreaktion 532.
- Nitroprussidnatrium 45. 552. 589
- Nitroprussidnatrium-Sulfidreaktion 589
- Nitrose Dämpfe, Anwendung bei der Claesson'schen Methode der Schwefelbestimmung in organischen Körpern 359
- Nitrosotriazetonaminspaltung 40.
- Nitrosulfonsäurebildung 261.
- o-Nitro p-Sulfobenzoesäureesterifizierung 204.
- Nitrozellulose 547
- Niveaudifferenz, chemische 3. 6.
- Nylandersche Reaktion 66. 71—73. 81. 835. 535. 588.
- Reaktion, Verschärfung durch Platinchlorid 385
 - Reaktion, Zuverlässigkeit derselben 78.
- Nylanders Reagens 71—74.
- Oberflächenhaut** 7.
- Oberflächenspannung** 7. 10. 581.
- Oberflächenspannungsänderungen** bei der Wasserstoffperoxydzerlegung an Quecksilberoberflächen 531.
- Oberflächenveränderungen** 6. 7.
- Obermayers Indikanprobe** 193
- Obermayers Reagens** 193. 194.
- Oekonomie des Demnstedt'schen** 372.
- Objektivierung nach Serger** 517.
- Ole und Fette, Prüfung auf Reinheit** 343.
- Oelgasanalyse** 381.
- Oelprüfung** 343. 428—435. 438. 439. 517. 576
- mit Kaliumpermanganat 439.
- Oelsäure** 426. 429.
- Oelsäureumwandlung in Ketoxystearinsäure** 429.
- Oeltrocknungsprozeß** 549. 550.
- Oelunterscheidung** 576
- Okklusion** 329. 331. 334. 335. 501. 583
- Okklusionsvermögen des Palladiums für Wasserstoff** 329. 331. 334. 335.
- für Wasserstoff 329. 331. 334. 335. 501.
- Oktadimidsäurereduktion mittels Platin und Wasserstoff** 345
- Oktonaphtenbildung aus o- und m-Xylol** 503
- Oktylalkoholesterifikation** 210
- Oleomargarinreduktion, katalytische** 501.
- Olivendehydration, katalytische** 501
- Olivendölverfälschung** 371
- Opiumalkaloidnachweis mit arsensaurehaltiger Schwefelsäure** 374
- Opiumalkaloidoxydation** 574
- Optimum der Neutralsalzkonzentration bei der Beschleunigung des Rotationsrückgangs von Glukoseanhydrid** 280.
- der Wasserstoffionen siehe Wasserstoffionenoptimum
- Optische Aktivität des nach Engle hergestellten Petroleums** 502
- Optische Inaktivität der künstlich hergestellten Stoffe des Pflanzen- und Tierreichs** 502.
- Inaktivität des künstlichen, durch Nickelkatalyse gewonnenen Endols 502
- Organische Elementaranalyse mittels Platin** 357—382.
- Säuren, Anwendung bei der Dextrinspaltung 168.
 - Säuren, Anwendung bei der Glykogenspaltung 172.
 - Säuren, Anwendung bei der Stärkeverzuckerung 161—165. 168. 178.
 - Stoffe, Wirkung auf die Jodstarke-reaktion 583.
- Organstoffwirkung auf das Guajak-Terpentinölgemisch** 474.

- Organstoffwirkung auf die Zuckerverbrennung 478. 474
 Orsatapparate 815. 816
 Orthonitrobenzaldehyd 42.
 Orthonitrophenylpropionsäure 62.
 Orthostellung von Substituenten, Beeinflussung der Reaktionsfähigkeit 205. 206.
 Orzin, Anwendung für den Pentosenachweis 217—220. 224.
 — als Bestandteil des Bialschen Reagens 220.
 Orzin-Furfurolreaktion 217—220. 231.
 Orzin-o-Oxymethyl-Furfurolreaktion 281.
 Orzinpilze von Reichel 219.
 — von Tollens 218.
 Orzinreaktion von Pentosen und Pentosederivaten 171
 Orzin-Salzsäurereaktion von Gummi 145
 Osmiumwirkung auf die Reduktion von Stickstoff und Stickstoffsauerstoffverbindungen zu Ammoniak 346.
 Ostesche Lösung zur Traubenzuckerbestimmung 76.
 Ostwaldsche Autokatalysenformel 434. 549
 — Formel für die Autokatalyse des Leindtrockenprozesses 434
 — Grundgleichung siehe monomolekulare Reaktionsgleichung.
 Oxalatabscheidung des Kalks 534.
 Oxalatsäurewirkung auf die Geschwindigkeit der Permanganat-Oxalsäurereaktion 446.
 Oxalate für die Titrierstellung des Permanganats 458
 Oxalat-Manganoxydkomplex als Ursache der Verzögerung der Permanganat-Oxalsäurereaktion durch Oxalsäure nach Schilow 443 444.
 Oxalatwirkung auf Fällungsreaktionen 812.
 Oxalsäurephenylhydrazonanhydrid 255.
 — Bildung bei der Spaltung des undissoziierten Oxalsäurephenylhydrazons 255.
 Oxalsäurephenylhydrazonspaltung 255—257.
 Oxalsäure als Akzeptor 588
 — als Induktor 448.
 — Anwendung bei der Dextrinspaltung 168.
 — Anwendung bei der Stärkeversäuerung 168.
 — Anwendung für den Harnstoffnachweis 589.
 — zur Titrierstellung von Permanganat 194. 458.
 Oxalsäurebestimmung 449. 588.
 Oxalsäurebestimmung durch die Permananganat-Oxalsäurereaktion 449.
 Oxalsäurebildung aus Harnsäure durch Kupferoxydammoniak 94.
 — aus Kreatin durch Kupferoxydammoniak 94
 Oxalsäure-Chromsäurekomplex 588.
 Oxalsäure Chromsäurereaktion 588.
 Oxalsäurefällung durch Kalkwasser 258.
 — Verhinderung durch Zitronensäure 258.
 Oxalsäureinversion des Rohrzuckers 138. 139
 Oxalsäure-Manganioxydreaktion 440. 442.
 Oxalsäure-Manganoxydreaktion 442
 Oxalsäureoxydation 394. 446. 552 582. 588
 — durch die Manganionen 446.
 — durch Silberpulver 394.
 — induzierende 582 583.
 — induzierte 582 583
 Oxalsäure-Permanganatreaktion 439 bis 450. 454 588. 588
 — als Sekundärvorgang 448. 454
 — Anwendung zur Bestimmung der Oxalsäure 449
 — Anwendung zur Bestimmung des Kalziums 449
 — Anwendung zur Bestimmung des Permanganats 449
 Oxalsäureprimäroxid 448.
 Oxalsäure-Sauerstoffreaktion 552. 553.
 Oxalsäuretritation des Barytwasserüberschusses bei Bestimmung der bei der Grubengasverbrennung im Winklerschen Apparat gebildeten Kohlensäure 321
 Oxalsäurewirkung auf den Chromsäure-Oxalsäurekomplex 588.
 — auf die Chromsäureoxydation des Indigos 581. 582. 588.
 — auf die Geschwindigkeit der Permanganat-Oxalsäurereaktion 448 444
 — auf die Oxydation des Ferroions 581.
 — auf die Rhodan Eisenreaktion 260.
 — auf die Schwefelwasserstofffällung der Stannlösungen 258
 — auf Iridiumtetrachlorid 257.
 Oxalsäurezersetzung durch konzentrierte Schwefelsäure 14—18
 Oxalsäures Uranoxydammoniak 552.
 Oximinoessigsäurenachweis 564
 Oxyaldehyd in der Ligninsubstanz 567.
 Oxydasen 53. 438 469. 474 580 581
 — als Sikkative 438.
 — manganhaltige 469.
 — von Speichel 474
 Oxydasenwirkung auf das Guajak-Terpentinölgemisch 474.

Oxydasewirkungsmechanismus 580. 581.
Oxydation, anodische 270.

- anodische, Begründung derselben durch Fluoride 270.
- atmosphärische, der brennbaren Gase in Gasbatterien in Gegenwart von Platinschwarz 581.
- brennbarer Gase mittels Cernitrat 470.
- brennbarer Gase mittels Chromnitrat 470.
- brennbarer Gase mittels Eisennitrat 470.
- brennbarer Gase mittels Kobaltnitrat 470.
- brennbarer Gase mittels Kupfernitrat 470.
- brennbarer Gase mittels Mangannitrat 470.
- brennbarer Gase mittels Manganperoxyd 470.
- brennbarer Gase mittels Nickelnitrat 470.
- der Alkohole mit Kaliumbichromat 558. 559.
- der Ferrosalze 812. 451. 452.
- der Guajakinktinktur durch Kuprisalze 101.
- der Guajakinktinktur durch Quecksilbersalze in Gegenwart von Alkaloiden 100. 101.
- der Oxalsäure durch Chromsäure 588.
- der Oxalsäure durch Manganionen 446.
- des Aloins durch Quecksilbersalze in Gegenwart von Alkaloiden 100.
- des Chromoxyds 525. 526.
- des Coffeins zu Dimethylalloxan 96. 97.
- des dreiwertigen Arsens durch Hydroxyionen 28. 29.
- des Indigos durch Chlorsäure 481 581
- des Jodkaliums durch Chromsäure, Bromsäure und Kaliumpersulfat 481
- des Jods durch Wasserstoffperoxyd 270
- des Methylenblaus durch Drüsensekrete und Organextrakte, Beeinflussung derselben durch Sublimat 420.
- des Phosphors 14. 538—545.
- des Phosphorwasserstoffs 14.
- des Pyrogallols durch Quecksilbersalze in Gegenwart von Alkaloiden 100.
- des Schwefels im Leuchtgas durch Natriumhypobromit 326
- des Schwefels im Leuchtgas durch Platin 824—828.
- des Schwefels in Kohlen siehe Verbrennung von Schwefel in Kohlen.

Oxydation des Theobromins zu Monomethylalloxan 97.

- des Traubenzuckers, phymologische 74. 103.
- des Uroscinchromogens zu Uroscin 185.
- durch Fermente 2 474. 580. 581.
- durch Formaldehyd + Wasserstoffperoxyd von Chromogenen zum Farbstoff 580.
- durch Formaldehyd + Wasserstoffperoxyd von Farbstoffen (Indigo) zum farblosen Oxydationsprodukt 581.
- durch Formaldehyd + Wasserstoffperoxyd von Jodkalium zu Jod 581.
- freiwillige, der Sulfite 464.
- gesteigerte, des Kohlenstoffs im Bessmerbad 585.
- induzierte, des Kohlenoxyds 578.
- induzierte, des Wasserstoffs in Verbindung mit Phosphor 578.
- induzierte, von Manganosäure durch schweflige Säure 464.
- induzierte, von Sulfid durch Mangano-salz 464.
- katalytische, an Elektroden 581.
- katalytische, von Methan siehe Verbrennung von Methan und Platin und Palladiumwirkung auf Methan.
- mittels des Schardingerschen Milchenzyms von Formaldehyd in Gegenwart von Methylenblau 388 389.
- mittels Metallen der Platingruppe von Formaldehyd in Gegenwart von Methylenblau 388. 389
- schwefelhaltiger und halogenhaltiger Substanzen durch Sauerstoff und nitrose Dämpfe in Gegenwart von glühendem Platin 359. 360
- vermittels Kupferoxyd bei der organischen Elementaranalyse 857
- vermittels Platin bei der organischen Elementaranalyse 357—382.
- von Alkohol durch Platinpräparate 2. 355 356.
- von Alkohol zu Essigsäure mittels Iridummoor 355.
- von Alkohol zu Essigsäure mittels Platinmoor 355.
- von Alkohol zu Essigsäure mittels Platinschwarz 356
- von Alkohol zu Kohlensäure mittels Platin 356.
- von Ammoniumsalzen zu Salpetersäure durch das Persulfat-Silbersalzgemisch 394.
- von Antipyrin durch Benzaldehyd 580.
- von antimonomer Säure mittels Jodlösung 276

- Oxydation von arseniger Säure durch Ozon 349.
- von arseniger Säure durch Permanganat 465.
 - von arseniger Säure mittels Jodlösung 276.
 - von Benzin mit Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd 557.
 - von Benzidin und Toludin 260. 557.
 - von Benzol zu Benzochinon durch das Persulfat-Silbersalzgemisch 394.
 - von Chloriden durch Permanganat 528.
 - von Chlorwasserstoff zu Chlor durch das Persulfat-Silbersalzgemisch 394.
 - von Chrom durch Persulfat 392. 393.
 - von Dulzit mittels Wasserstoffperoxyd 481.
 - von Eisen für die Titerstellung des Permanganats 458.
 - von Erythrit mittels Wasserstoffperoxyd 481.
 - von Ferrosalz durch Eisenprimäroxid 451 452.
 - von Ferrosulfat in alkalischer Lösung 56.
 - von Glykol mittels Wasserstoffperoxyd 481.
 - von Glycerin mittels Wasserstoffperoxyd 481.
 - von Guajakblau unter Entfärbung 481.
 - von Guajakol mittels Lakkase, Beeinflussung derselben durch Sublimat 420.
 - von Guajak tinktur mit Formaldehyd und Terpentinöl 557.
 - von Hydroxylamin durch Fehling'sche Lösung 91.
 - von Indigo mittels Wasserstoffperoxyd 420 581.
 - von Indigo mittels Wasserstoffperoxyd, Beeinflussung derselben durch Sublimat 420.
 - von Indigotinktur durch Chromsäure und Kaliumbichromat 581.
 - von Indigo unter Entfärbung 479 bis 481.
 - von Indigo zu Isatin 198.
 - von Indigweiß 476.
 - von Indoxyl zu Indigo 193. 194.
 - von Invertzucker in alkalischer Lösung durch Wasserstoffperoxyd 52.
 - von Jod zu Jodat in alkalischer Lösung 269.
 - von Jodkalium durch Salpetersäure allein 250.
 - von Jodkalium durch Salpetersäure + Zink oder Kadmium 250.
 - von Kodein mit Arsenat 482.
- Oxydation von Kodein mit Eisenchlorid 482.
- von Kodein mit Salpetersäure 482.
 - von Kohle mittels Chromsäure bei der Vorseife mit Meise für die maßanalytische Manganbestimmung 460.
 - von Kohlenoxyd durch Palladiumchlorid enthaltende Lösungen von Kupferchlorid in HCl, NaCl oder NH₄Cl 318.
 - von Kohlenstoff in Eisen mit Kaliumchlorat-Bleichromat im Sauerstoffstrom 484.
 - von Kreatin durch Kupferoxydammoniak 94.
 - von Mangan in der Manganstufe durch Permanganat zu Mangansuperoxyd 457.
 - von Mangansalz, Beeinflussung derselben durch Sublimat 420.
 - von Mangansalz durch Ammoniak 96.
 - von Mangansalz durch Ammoniumpersulfat 390. 391. 393.
 - von Mangansalz durch Permanganat siehe Permanganat-Mangansalznektion.
 - von Mangansalz mit überschüssigem Oxydationsmittel 460.
 - von Manganoxydul 9.
 - von Mannit mittels Wasserstoffperoxyd 481.
 - von Metallen und Legierungen im Platintiegel 354. 355.
 - von Methan mittels Kupferoxyd 400. 401.
 - von Methan, Zwischenprodukte derselben 338.
 - von Milchchromogen durch Chlorkalklösung 558.
 - von Milchchromogen mit Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd 557 558.
 - von Milchsäure mittels Permanganat siehe Permanganat-Milchsäurereaktion.
 - von Naphthalin durch Formaldehyd und konzentrierte Schwefelsäure 580.
 - von Opiumalkaloiden mit arsensäurehaltiger Schwefelsäure 574.
 - von organischer Substanz mittels Salpetersäure 466.
 - von organischer Substanz mittels Salpetersäure, Beeinflussung derselben durch Manganchlorid 466.
 - von Oxalsäure durch freien Sauerstoff 552 553.
 - von Oxalsäure durch Silberpulver 394.
 - von Oxalsäure mittels des Ferrosulfat-Mangansulfatgemisches 395.

Oxydation von Oxalsäure mittels Permanganat siehe Permanganat-Oxalsäurereaktion.

- von Oxalsäure zu Kohlensäure und Wasser durch das Persulfat-Silbersalzgemisch 394.
- von Phosphor und phosphoriger Säure zu Phosphorsäure im Organismus 541.
- von Pyrogallol, Beeinflussung derselben durch Sublimat 420.
- von Pyrogallol durch kolloidales Silber 394.
- von Rohrzucker durch kolloidales Silber 394.
- von salpetriger Säure durch Ozon 348.
- von Salzsäure durch das bei der Permanganat-Ferrosalzkreaktion gebildete Eisenprimäroxyd 451. 452.
- von Salzsäure durch Permanganat 451. 452 528.
- von Schwefel zu Schwefelsäure nach dem Claessonschen Verfahren 359
- von schwefliger Säure 1. 2. 9. 324. 326. 371.
- von schwefliger Säure mittels Bromwasser bei der Schwefelbestimmung in Pyriten 371.
- von schwefliger Säure zu Schwefelsäure durch Chamäleon Salzsäure bei der Knublauchschen Schwefelbestimmung im Leuchtgas 326.
- von schwefliger Säure zu Schwefelsäure durch Kaliumchlorat-Salzsäure bei der Valentinschen Schwefelbestimmung im Leuchtgas 324.
- von Sorbit mittels Wasserstoffperoxyd 481
- von Stannochlorid 553.
- von Stickstoff, Beeinflussung durch Knallgas 328.
- von Sulfid 276. 354. 464—466.
- von Sulfid durch Permanganat 464 bis 466.
- von Sulfid mittels Ammoniumnitrat bei der Schwefelbestimmung nach Eschka 354
- von Sulfid zu Dithionat als Ursache der Unvollständigkeit der Permanganatoxydation mittels Permanganat 465.
- von Thymol zu Dithymol durch das Persulfat Silbersalzgemisch 394
- von Toluol zu Benzaldehyd und Benzoesäure durch das Persulfat-Silbersalzgemisch 394
- von Traubenzucker durch Kupferlösungen 88.
- von Traubenzucker durch Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung 69.

Oxydation von Tyrosin mittels Tyrosinase, Beeinflussung derselben durch Sublimat 420

- von unterphosphoriger Säure und Hypophosphit in Gegenwart von Palladium 340
 - von Untersalpetersäure durch Ozon 348.
 - von Uransubchlorid bei der Uranbestimmung durch Permanganattitration 456.
 - von Wasserstoff durch Palladiumoxydul 329. 330.
 - von Wasserstoff durch Platin 2.
 - von Wasserstoff, Einfluß derselben auf die Methan- und Aethanverbrennung 330.
 - von Wasserstoff mittels konzentrierter Schwefelsäure und Quecksilber 422.
 - von Weinsäure durch Quecksilbersulfat-Kalumbichromat 421.
 - von Weinsäure mittels Permanganat siehe Permanganat-Weinsäurereaktion
 - von Weinsäure mittels Wasserstoffperoxyd 481.
 - von Zucker durch Jod in alkalischer Lösung 71
 - von Zucker durch Methylenblau 478. 474
 - von Zucker durch nichtmetallische Stoffe 60—63.
 - von Zucker mittels Wasserstoffperoxyd 481.
- Oxydationen durch Kupferoxydammoniak 31.
- durch Luftsauerstoff 30
 - induzierte 582—584.
 - in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure 572. 578
- Oxydationsbedingungen, günstigste, bei der Methode von Donath und Schöffel 460
- Oxydationsbegünstigung bei der Sulfittitration 465.
- Oxydationsbeschleunigung der Schwefelverbindungen im Leuchtgas durch Eisenoxyd 485.
- durch Brom 585
 - durch die Eschkamischung 354.
 - durch die Rothemischung 354
- Oxydationsfähigkeit, gesteigerte, des Eisens in Kontakt mit Zucker 484.
- Oxydationsgeschwindigkeit von Zucker in Berührung mit Eisen 488. 484.
- von Zucker in Berührung mit Kupfer 488 484.
- Oxydationshemmung durch Reaktionsprodukte bei der Laktasewirkung 438.

- Oxydationshemmung durch Reaktionsprodukte bei der Trocknung des Oels 438.
- Oxydationsinduzierung 577.
- Oxydationskatalysatoren 495
- Oxydationsmethoden zur Bestimmung der Isomere von Alkoholen 210
- Oxydationsmittel als Silikative 437
- Anwendung bei der Reichleichen Eiweißreaktion 235.
- Wirkung auf die Löslichkeit der Legierungen des Zinns mit edlen Metallen in nichtoxydierenden Säuren 587.
- Oxydations-Reduktionskatalyse durch Palladium 338
- Oxydations-Reduktionsprozesse 338 339. 380 529—533
- bei der Metallwirkung auf Gasverbrennungen 380.
- Oxydations-Reduktionsreaktionen, gekoppelte 338. 339.
- Oxydations-Reduktionsvermögen, gesteigertes, von schwermetallsalzhaltigen Lösungen von Schwefelwasserstoff 464
- gesteigertes, von schwermetallsalzhaltigen Lösungen von schwefliger Säure 464.
- gesteigertes, von schwermetallsalzhaltigen Lösungen von Thiosulfat 464
- Oxydationschema von Schilow siehe Schema von Schilow.
- Oxydationsstufenwechsel beim Eisen als Ursache der Sauerstoffübertragung 485.
- Oxydationsvermögen von Salpetersäure 250.
- von salpetriger Säure 250.
- von Untersalpetersäure 250
- Oxydationswirkungen mittels Kobaltoxyd 495—498.
- Oxydationszeit der arsenigen Säure und der schwefligen Säure, Beeinflussung durch Brom und Jod 464 465.
- Oxydative Umwandlung siehe Umwandlung, oxydative.
- Wirkung der Salpetersäure bei der Gmelinschen Gallenfarbstoffreaktion 250.
- Wirkung des Platins als Folge der dehydrierenden 355.
- Wirkungen des Palladiums 335 338
- Oxydatives Vermögen des Palladiums als Folge des Wasserstofflösungsvermögens 335.
- Oxydatoren 474.
- Oxydwirkung auf die Zinnfällung durch Eisen 535.
- Oxyhydrochinon-Aldehydreaktion 566. 567.
- Oxyhydrochinon-Lagunreaktion 567.
- Oxyhydrochinonmethylenäther 228. 565.
- Oxymethylbenzoesäureanhydridisierung 198.
- Oxymethylenanthrachinonreaktion, Empfindlichkeitsteigerung 49.
- ω-Oxymethylfurfural 230—235 238 bis 243 246. 247.
- als Begleiter des aus Rohrzucker durch Säureversion technisch gewonnenen Invertzuckers 239.
- als Träger der Brownischen Reaktion 241.
- als Träger der Fiescheschen Reaktion 239—243.
- als Träger der Ihl-Pechmannschen Reaktion 241.
- als Träger der Jägerschmidtschen Reaktion 241.
- als Träger der Liebermannschen Reaktion 241.
- als Träger der Molisch-v. Udránszky-schen (α-Naphtol) Reaktion 241
- als Träger der Selivanowschen Reaktion 241 248.
- als Träger der Sesamölreaktion 241 246. 247.
- als Zwischenprodukt der Umwandlung von Zucker in Lavulinsäure 241.
- Bildung aus Hexosen 54. 55.
- ω-Oxymethylfurfuraldarstellung 230.
- Bildung aus Zuckern 230—235. 239 bis 243. 246.
- Bildung durch organische Säuren im Honig 240.
- durch Oxalsäure 240
- Bildung durch Salzsäure aus Invertzucker 239—243 246.
- ω-Oxymethylfurfuralnachweis 233—243.
- neben Invertzucker 243.
- ω-Oxymethylfurfuralreaktion mit α- und β-Naphtol 231—234.
- mit Anilin 241.
- mit Azeton 241.
- mit Diphenylamin 230. 232
- mit Eiweiß 234
- mit Kampfer 232.
- mit Menthol 232
- mit Naphtoresorzin 232. 233.
- mit Orzein 231.
- mit Phenol 231.
- mit Phlorogluzin 231
- mit Pyrogallol 231
- mit Resorzin 231. 232. 233—243
- mit Sesamöl 241. 246. 247
- mit Thymol 232. 233.
- Oxyphenylgruppe des Eiweiß als Träger der Millonschen Reaktion 423.
- Oxysäuregehalt des Leinöls, Beeinflussung der Jodzahl 426.

Oxysäurenachweis 211
 Oxyzellulose als Aldehyd 579.
 Ozon als Sikkativ 487.
 Ozonabsorption mittels Arsenitlösungen 349.
 Ozonbestimmung 333. 347—349
 — durch die Reaktion mittels salpetriger Säure 348.
 — durch elektrische Entladung 547.
 — in Gegenwart anderer oxydierender Substanzen 347—349.
 — in Gegenwart von glühendem Platin 347.
 — neben Chlor und Untersalpetersäure 347. 348
 Ozon-Ferrozyankaliumreaktion 348
 Ozongehalt der Luft und Ionisierung 533.
 Ozongeruch beim Zerfall des Chromsäure-Oxalsäurekomplexes 533.
 Ozonisierter Sauerstoff 9 495. 496.
 Ozonisiertes Terpenlinal als Beschleuniger der Trocknung der Öle 437.
 Ozonisierung 9. 332. 495 496 577.
 — des Sauerstoffs durch Kobalt 495. 496
 Ozonisierungsröhre von Kolbe-Beithelot 332.
 Ozon-Methanreaktion 332. 333
 Ozonnachweis durch die Silberkatalyse 395 396.
 — durch die Silber-Eisenkatalyse 395.
 — durch Tetramethylbase 395.
 — in der Flamme 396.
 — in der Luft 554.
 Ozon- α -Naphthylaminreaktion 298.
 Ozon + Platinmohr als Sikkativ 437.
 Ozon-Quecksilberreaktion 530
 Ozon-Salpetrigsäurereaktion 348.
 Ozon-Silberreaktion 395—397. 530.
 Ozon-Untersalpetersäurereaktion 348
 Ozonwirkung auf die Firnisbildung 437.
 — auf die Guajak tinktur 478
 — auf die Trocknung der Öle 437.
 Ozonzerlegung mittels Barium- und Kaliumoxyd 395.
 — mittels Chromoxyd 395.
 — mittels Kobalt 395.
 — mittels Kupfer 395.
 — mittels Mangandioxyd 348. 395.
 — mittels Mennige 395.
 — mittels Molybdanoxyden 395.
 — mittels Nickel 395
 — mittels Platinmetallen 347. 395.
 — mittels Platinmohr 347.
 — mittels Platinschwars 347
 — mittels Quecksilber 395.
 — mittels Silber 395. 397. 530.
 — mittels Thor-, Cer- und Uranoxyd 395.
 — mittels Vanadinpentoxyd und Wolframsäure 395.

Ozonzerersetzung durch die Silber-Eisenkombination 395

Palladinertes Kupferoxyd zur Verbrennung von Gasen 317
Palladium als Absorptionsmittel für Wasserstoff 329. 330. 331 334. 335. 341 bis 343.
 — als Lösungsmittel für Wasserstoff 334. 335. 338.
 — als Sikkativ 429
 — kolloidales 334—337. 341—343 501. 533.
 — kolloidales, Anwendung zu katalytischen Reduktionen 335—337. 341 bis 348. 501.
 — kolloidales, Anwendung zur Leinölreduktion 501.
 — kolloidales, Anwendung zur Trennung des Wasserstoffs von Methan, Äthylen und Kohlensäure 334.
Palladiumabscheidung aus Palladiumchlorur im Gemisch mit Kupferchloridlösung bei der Oxydation von Kohlenoxyd 313
Palladiumasbest, Anwendung zur Verbrennung organischer Substanzen 328. 331—333. 373. 374
Palladiumasbestanwendung zur fraktionierten Verbrennung 328. 331—333.
Palladiumasbeströhren zur Wasserstoffreinigung bei der katalytischen Hydrierung 508.
Palladiumasbestwirkung auf die Kohlenoxydverbrennung 317 318.
 — auf die Kohlenoxydverbrennung in Zimmerluft 318.
 — auf die Kohlenoxydverbrennung in den Brandwettern (neben Methan) 318.
 — auf die Wasserstoffokklusion 331.
 — auf die Wasserstoffverbrennung 318. 331—334.
Palladiumazetatwirkung auf Kohlenoxyd 318
Palladiumchlorür als Reduktionsmittel 337.
 — zum Anzeigen einer unvollständigen Verbrennung beim Dumasverfahren 369. 370. 372.
Palladiumchlorürwirkung auf die Kohlenoxydoxydation durch Kupferchlorurlösungen 318.
 — auf Kohlenoxyd 318.
Palladiumdrahtanwendung zur fraktionierten Verbrennung 333.
Palladiumdrahtspirale im Coquillonschen Apparat 315.
Palladiumdrahtwirkung auf die Kohlenwasserstoffverbrennung 317.

- Palladiumdrabtwirkung auf die Wasserstoffokklusion 331
 — auf die Wasserstoffverbrennung 316 317. 333
 Palladiumhydrosoilwirkung auf Pikrinsäure 341. 342
 Palladiumkathode, Wirkung auf Reduktionen 337.
 Palladiumkontaktspirale im Grisometer 319
 Palladiumlösung, kolloidale, siehe Palladiumsol.
 Palladiummohr, Anwendung bei katalytischen Reduktionen 337.
 — Anwendung zu fraktionierten Verbrennungen 331.
 Palladiummohrwirkung auf die Kohlenstauereduktion zu Ameisensäure 339.
 — bei der fraktionierten Verbrennung von Oelgas 331.
 — in Gegenwart von Wasserstoff auf Pyrrol und Pyrrolderivate 345
 Palladiumnachweis durch Aufströmen von Wasserstoff 334
 Palladiumoxyd als Sauerstoffüberträger 329. 330. 334.
 Palladiumreduktionen siehe Palladiumwirkung und Reduktionen
 Palladiumsals-Kohlenoxydreaktion 318.
 Palladiumschwammmanwendung zur fraktionierten Verbrennung 323. 334.
 Palladiumschwammwirkung auf das Sauerstoff(Luft)-Wasserstoffgemisch 334.
 — auf das Stickoxyd-Wasserstoffgemisch 316.
 — auf die Wasserstoffokklusion 334.
 Palladiumschwarzanwendung zur fraktionierten Verbrennung 334.
 Palladiumschwarzwirkung auf die Wasserstoffokklusion 334
 — auf schlagende Wetter 316.
 — auf Wassergas 316.
 Palladiumsol 334—338. 341—343
 Palladiumsolwirkung auf die Wasserstoffokklusion 334. 335.
 Palladiumsolwasserstoffübertragung auf Alkaloide 336 337.
 — auf Azobenzol 337.
 — auf Blausäure 336.
 — auf Chinon 337.
 — auf Ferrizinkalkium 335.
 — auf Fette und Öle 335. 336.
 — auf Glukose und Lävulose 338.
 — auf hydroaromatische Verbindungen 336. 337. 338
 — auf Ketone 336. 337 338.
 — auf Nitrile 335 336. 337.
 — auf Nitrobenzol 335.
 — auf Oxime 336. 337.
 Woker, Die Katalyse Anorganische Katalysatoren
- Palladiumsolwasserstoffübertragung auf Pikrinsäure 341.
 — auf ungesättigte Kohlenwasserstoffe 336. 337 338.
 — auf ungesättigte Säuren 335. 336. 337
 Palladiumlagerwirkung auf die Esterreduktion 533
 Palladiumvergiftung durch arsenhaltige Stoffe 342.
 — durch Kohlenoxyd 317. 341.
 — durch phosphorhaltige Stoffe 342
 — durch schwefelhaltige Stoffe 342.
 Palladiumwasserstoff 335 337. 343.
 Palladiumwasserstoffsol 335
 Palladiumwirkung auf das Stickstoff-Wasserstoff-Methangemisch 339.
 — auf die Ameisensäurerzeugung 512.
 — auf die Hypophosphityoxydation 340.
 — auf die Methanbildung aus den Elementen 346
 — auf die Methanverbrennung 378.
 — auf die Stilbenreduktion 333.
 — auf die Verbrennungstemperatur 317. 330
 — auf freien Wasserstoff 335. 338
 — auf Leuchtgas 323. 331
 — auf locker gebundenen Wasserstoff 335. 338
 — auf pflanzliche und tierische Fette und Öle in Gegenwart von Wasserstoff 342 343.
 — auf Stickoxyd 347.
 Palmitinsäure 211.
 Pankreasdiastase 171.
 Pankreassaftwirkung auf Eiweißkörper 184.
 Papaverinnachweis 517.
 Papierprüfung auf Ligninsubstanz 567.
 Papiischer Topf 540.
 Paraffin, Anwendung zur Verhinderung der Gasdiffusion in den Wasserstoffabsorptionspipetten während der Absorption 341
 Paraffinkohlenwasserstoff, höherer, im Oelgas 331.
 Parakresol 45
 Paralysierung der Eisenwirkung auf die Guajakinktur durch Zitronensäure 476.
 Parathyroidtetanie, Herabsetzung der Symptome durch Kalzium- und Strontiumsälze 295.
 Pariserblau 543.
 Passiver Zustand des Palladiums gegenüber Wasserstoff 343
 Pavys Lösung 75.
 Pavysche Zuckertitration 75 85.
 Pektinkörper bei der Starkebestimmung 160.
 Peligotrohr, Anwendung bei der Schwefelbestimmung in Pyriten 371.

- Pelletsche Probe 65.
 Pentamethylenring in Terpenen 504.
 Pentosanbegriff 222
 Pentosanbestimmung 212 218. 222
 Pentosane 161. 167 212 218. 222
 Pentosanhydrolyse 161. 222
 Pentosanverfahren von Lintner 222
 Pentosazon 220.
 — Nachweis mit Vanillin-Salzsäure 220.
 Pentoseanhydride siehe Pentosane.
 Pentosebestimmung 212—216. 222. 228.
 248
 — nach Frommelt, Jäger und Unger 215
 — nach Grégoire und Carpiane 218.
 — nach Hotter 215.
 — nach Jolles 215 216. 220.
 — nach Tollens und Mitarbeitern 218
 214
 Pentoseglukoside 179. 180.
 Pentosenachweis 212 217—221. 569.
 — im Harn 219—221
 — nach Bial 220
 — nach Jolles 220. 221.
 — nach Neumann 219. 220.
 — nach Reichel 219.
 — nach Salkowski 219.
 — nach Tollens und Mitarbeitern 218.
 219
 Pentose-Naphtoresorbinreaktion 219. 224.
 Pentosereaktionen mit Orzin 171.
 — mit Phlorogluzin 171
 Pentosurie 219 221.
 Pensoldtsche Probe 42.
 Pepsin, Anwendung zur Glykogenbestimmung 176.
 Peptonspaltung 168.
 Pepton-Thymolreaktion 238.
 Perboiat, Anwendung zur Herstellung von Sauerstoffblätern 265
 Perchloratbestimmung mit Hilfe des Kupferzinkpaares 417.
 Perchloratbildung über Chlor als Zwischenprodukt 278
 Perchloratreduktion durch das Kupfer-Zinkpaar 522. 528.
 Perchromsäurebildung und Perchromsäurezerfall bei der Wasserstoffperoxydsetzung durch Chromsäure 515
 Perhaloide als Lösungsmittel 251
 Perhydridbildung und Perhydridzerfall als Ursache der Funktion von Metallen als Reduktionskatalysatoren 510.
 Periodatbildung bei der Elektrolyse von Jodaten 812.
 Permanganat als Akto 448.
 Permanganat-Ameisensäurereaktion 442 448.
 — Reaktionsgleichungen derselben 443.
 Permanganat-Antimonreaktion 456.
 Permanganat-Arsenigsäurereaktion 465.
 Permanganatbestimmung durch die Permanganat-Oxalsäurereaktion 449.
 Permanganat-Halogenidreaktionen 587
 Permanganat-Manganosalzreaktion 446. 448 456. 457 459—468.
 — als Primärreaktion 448.
 Permanganatmehrerbrauch 450—452
 — Abhängigkeit von der Chlorionenkonzentration 451.
 — Abhängigkeit von der Dauer der Einwirkung des Primäroxids auf Ferrosalz 451.
 — Abhängigkeit von der Durchmischung der Reagenzien 451.
 — Abhängigkeit von der Ferrosalzkonzentration 451
 — Abhängigkeit von der Geschwindigkeit des Permanganatzusatzes 451.
 — Abhängigkeit von der Manganoisulfatkonzentration 451. 452.
 — Abhängigkeit von der Salzsäurekonzentration 451. 452.
 — bei der Ferrosalztitration in salzsaurer Lösung nach Margueritte 450. 451 455.
 — bei der Uranoxydultitration in salzsaurer Lösung nach Belohoubek 455. 456.
 — bei der Zinntitration in salzsaurer Lösung 456.
 — Herabsetzung durch Salze, die die Chlorionen und die Kationen des Eisenprimäroxids herabsetzen 452.
 — Herabsetzung durch Titration in schwach saurer oder alkalischer Lösung 452.
 Permanganat-Milchsäurereaktion 445.
 Permanganat-Molybdänreaktion 455.
 Permanganat-Natriumoxalatreaktion 458.
 Permanganat-Oxalsäurereaktion 439 bis 450. 454. 538. 538.
 — als Sekundärvorgang 448
 — Anwendung zur Bestimmung der Oxalsäure 449.
 — Anwendung zur Bestimmung des Kalziums 449.
 — Anwendung zur Bestimmung des Permanganats 449.
 Permanganatreduktion durch Zink 492.
 Permanganat-Salzsäurereaktion 450 bis 456. 528.
 — als Ursache des Permanganatmehrerbrauchs bei der Ferrosalztitration in salzsaurer Lösung nach Margueritte 450. 451. 452. 455.
 — als Ursache des Permanganatmehrerbrauchs bei der Uranoxydulsalztitration in salzsaurer Lösung nach Belohoubek 455. 456.

- Permanganat-Salzsäurereaktion als Ursache des Permanganatmehrverbrauches bei der Zinttitration in salzsaure Lösung 456.
 — induzierte 450. 451. 452. 454.
 — Mechanismus derselben 450—452. 454.
 Permanganat-Sulfitreaktion 464—466.
 Permanganattiterstellung für die Eisenbestimmung 452. 453.
 Permanganattitration bei der Sauerstoffbestimmung in Persulfaten nach Kempf 394.
 — der am Licht gefärbten Molybdän-säurelösung 552.
 — der Wolfraamsäure in salzsaure Lösung 455.
 — des Arsens 531. 532.
 — des Eisens in salzsaure Lösung 449 bis 455.
 — des Eisens in schwefelsaure Lösung 452.
 — des Mangans 456. 457. 459—463.
 — des Molybdäns in salzsaure Lösung 455.
 — des Vanadins in salzsaure Lösung 455.
 — des Zinns in salzsaure Lösung 456.
 — von Indigosulfosäure 194.
 — von Indigrot 195.
 — von Sulfiten 464. 465. 466.
 — von Wasserstoffperoxyd 262.
 — von Uranoxydsalzen in salzsaure Lösung 455. 456.
 Permanganatüberschuß, Einfluß auf die Resultate der Manganbestimmung 463.
 Permanganat-Übertrittsäurereaktion 514.
 Permanganat-Wasserstoffperoxydreaktion 262. 463. 470. 471.
 Permanganat-Wolfsäurereaktion 445.
 Permanganatwirkung auf organische Stoffe in Wasser 307.
 Permierungsvermögen des Sauerstoffs in der Plasmahaut 531.
 Peroxyd als Autokatalysator des Trockenprozesses der Öle 437. 438.
 — des gestandenen Aethers 567. 571.
 — des Mangans 470. 471.
 — sekundäres 478.
 Peroxydasemodelle 98. 333. 481. 557. 558. 580. 581.
 Peroxydasen 260. 261. 470. 478. 578. 580. 581.
 Peroxydasenachweis 260. 261. 578. 581.
 — mittels Guajak tinktur 578.
 Peroxydasereaktion des Formaldehyds 333. 481. 557. 558. 580. 581.
 — des Formaldehyds mit Benzidin und Wasserstoffperoxyd 557.
 Peroxydasereaktion des Formaldehyds mit Guajak tinktur und Terpentinöl 557.
 — des Formaldehyds mit Milchchromogen und Wasserstoffperoxyd 557. 558.
 Peroxydasewirkungsmechanismus 580. 581.
 Peroxydat des Mangans 468. 470.
 Peroxydbeteiligung bei Induktionen 577 bis 581.
 Peroxydbildung 396. 397.
 — als Ursache der Beschleunigung des Trockenprozesses der Öle im Licht 437.
 — als Ursache der Beschleunigung des Trockenprozesses der Öle nach Sauerstoffaufnahme 437.
 — aus Formaldehyd und Wasserstoffperoxyd 481.
 — aus salpetriger Säure 250.
 — aus Untersalpetersäure 250.
 — bei der Ammoniumpersulfat-Zellulosereaktion 579. 580.
 — bei der Kaliumpersulfat-Zellulosereaktion 579.
 — bei der pulsierenden Katalyse des Wasserstoffperoxyds an Quecksilberoberflächen 531.
 — durch Sauerstoffanlagerung bei der Trocknung der Öle 439.
 — in Gegenwart von Schwefelsäure 576. 577.
 — intermediäre, als Ursache des gesteigerten Oxydations-Reduktionsvermögens schwermetallsalzhaltiger Lösungen von schwefliger Säure 464.
 — intermediäre, als Ursache des gesteigerten Oxydations-Reduktionsvermögens schwermetallsalzhaltiger Lösungen von Schwefelwasserstoff 464.
 — intermediäre, als Ursache des gesteigerten Oxydations-Reduktionsvermögens schwermetallsalzhaltiger Lösungen von Thioisulfat 464.
 — von Quecksilber mit feuchtem Ozon 580.
 — von Silber mit feuchtem Ozon 580.
 Peroxyde 9. 250. 251. 260. 390. 393. 395 bis 397.
 — als Lösungsmittel 251.
 Peroxydfunktion bei der Lakkase 438.
 Peroxydhaltiger Aether, Wirkung auf die Biehopsche Reaktion 579.
 — Aether, Wirkung auf die Kreisische Reaktion 578. 579.
 — Aether, Wirkung auf die Sesamolreaktionen 579.
 — Aether, Wirkung auf Kobaltoxydul 578.
 — Aether, Wirkung auf Phloroglucin 578. 579.

- Peroxydwirkung auf die Belliersche Reaktion 571.
 — auf die Kreissche Reaktion 567. 571. 578. 579.
 — auf die Trocknung der Oele 437. 438.
 — auf Guajakblau 481.
 Peroxydureumlagerung 429.
 Perpetuum mobile 8.
 Perschwefelsäurebildung als Ursache der Guajakbläuung von Rhodankalium 477.
 Persulfat 193. 251. 312. 890—893. 897.
 Persulfatbildung bei der Elektrolyse von Sulfaten 312.
 Persulfate als Oxydationsmittel 890 bis 893. 897.
 Persulfatprobe von Amann auf Indikan 198.
 Persulfatversuche von Ditz 251.
 Persulfatzersehung 397.
 Persulfatzerstörung 890—893.
 — zur Vermeidung der Manganosalzrückoxydation bei der Uebermangansäuretitration bei der Manganbestimmung von Procter Smith 890.
 Petrische Diazoreaktion 47.
 Petroläther, Anwendung bei der Bestimmung von Harz in Seife 201.
 Petroldestillate als Terpantätersatz 437.
 Petroleumherstellung durch Zersetzung von Fettstoffen beim Erhitzen unter Druck 503.
 — künstliche 502. 503.
 Petroleumkohlenwasserstoffspaltungsmittels Eisen 487.
 Petroleumverbrennung in der kalorimetrischen Bombe 364.
 Pettenkoferische Gallensäurereaktion 223. 226. 229.
 Pfefferminzöl, amerikanisches 570.
 — japanisches 570.
 Pflanzenindigo 548.
 Pflanzensaftuntersuchung mit Jodlösung auf Gallussäure, Pyrogallol und Tannin 298.
 Phascolunatin 403.
 — Spaltung durch Salzsäure 403.
 Phenanthrenreduktion mittels Palladium in Gegenwart von Natriumhyposulfit 389.
 Phenazetinnachweis 189—192. 519.
 Phenetidin-Azetophenonkondensation 524.
 Phenetidin, salzsaures, als Katalysator der Azetophenonumwandlung in Triphenylbenzol 524.
 Phenetidin-Zinkchloridwirkung auf die Kondensation von Azetophenon mit Phenetidin 524.
 Phenetokarbamid siehe Dulzin.
 Phenol, Anwendung für den p-Amidophenolnachweis 190—192.
 Phenol-Aldehydreaktion 566. 567.
 Phenolaldehyd-Sesamölreaktion 247.
 Phenolalkalreaktion 46. 47.
 Phenolbildung nach der Sandmeyerischen Reaktion 418.
 Phenolblau 98.
 Phenol-Dulzinreaktion 572.
 Phenolfarbstoffbildung durch Kondensation mit Furfural 55. 217—220. 228. 230. 231.
 — durch Kondensation mit Methylfurfural 221.
 Phenol-Formaldehydreaktion 555.
 Phenol-Ligninreaktion 550.
 Phenollöslichkeit, Beeinflussung durch Salzlösungen 299.
 Phenolnachweis 230.
 Phenol- ω Oxymethylfurfuralreaktion 231.
 Phenolphthaleinfärbung mit Blut und Wasserstoffperoxyd 550.
 Phenolphthaleinindifferenz der Borsaure 585.
 Phenophthalin-Kuprisalzsäurereaktion auf Blausäure 408.
 Phenolreaktion mit Millons Reagens 428.
 — mittels Fichtenholzspan und Salzsäure 550.
 — von Guareschi 46. 47.
 — von Penzoldt und E. Fischer 47.
 — von Reichard 95.
 Phenolreduktion zu Benzol 505.
 — zu Zyklohexanolen 505.
 Phenol-Vanillinsalzsäurereaktion 561. 568.
 Phenolwirkung auf das Phosphorleuchten 542.
 — auf die Oxalsäureoxydation 558.
 — auf die Stannochloridoxydation 558.
 Phenylazetylenformel 510.
 p-Phenylendiaminbläuung durch das Formaldehyd-Wasserstoffperoxydgemisch 481.
 Phenyllessigsäure als Katalysator 23.
 Phenyllessigsäureumwandlung in Keton 520.
 Phenylhydrazin, Anwendung für den Pentosenachweis von Jolles 220.
 Phenylhydrazin-Azetonreaktion 261.
 Phenylhydrazin-Azetophenonanilreaktion 524. 525.
 Phenylhydrazin-Benzophenonreaktion 524.
 Phenylhydrazinchlorzink als Katalysator der Hydrazonbildung 524.
 — als Katalysator der Phenylindolbildung 524.
 Phenylhydrazinfallung des Furfurals 212.

- Phenylhydrazin-Formaldehydreaktion 556.
 Phenylhydrazin-Lutidinreaktion 261.
 Phenylhydrazinprobe der Glykuronsäure 78.
 — der Pentosen siehe Pentosenachweis und -bestimmung.
 — des Traubenzuckers 78.
 Phenylhydrazinitration des Furfurals 212.
 Phenylhydrazinsetzung durch Kupferhalogenide 418.
 Phenylhydrazon der Oxallessigsäure 255 bis 257.
 2-Phenylindoldarstellung 524. 525.
 Phenylpropionsäureumwandlung in Keton 520.
 Phenylsenföl im Leuchtgas 827.
 — Ueberführung des Schwefels in Schwefelwasserstoff unter dem Einfluß des Platinaebests 327.
 Phloridzin 104.
 Phlorogluzidbildung 568.
 Phlorogluzid des Furfurals 218—215. 223.
 — des Methylfurfurals 217.
 Phlorogluzin-Aldehydreaktion 566 567.
 — siehe auch Kreissche Reaktion.
 Phlorogluzin-Ammoniumreaktion 368.
 Phlorogluzin, Anwendung bei der Kreisschen Reaktion 228 229.
 — Anwendung für den Glukuronsäure-nachweis 224.
 — Anwendung für den Methylpentose-nachweis 221.
 — Anwendung für den Nachweis von Methylalkohol in Aethylalkohol 402.
 — Anwendung für den Pentosenachweis 217—219.
 — Anwendung für die Ausführung der Bellierschen Reaktion 571.
 — Anwendung für die Ausführung der Kreisschen Reaktion siehe Kreissche Reaktion.
 — Anwendung für die Glukuronsäurebestimmung 228.
 — Anwendung für die Methylpentosebestimmung 217. 221.
 — Anwendung für die Pentosanbestimmung 222.
 — Anwendung für die Pentosebestimmung 218—215. 222. 223.
 — Anwendung für die Unterscheidung von Mandel-, Aprikosen- und Pfirsichkernöl 571.
 Phlorogluzin-fällung des Furfurals 218 214 215. 223.
 — des Methylfurfurals 217.
 Phlorogluzin-Formaldehydreaktion 556.
 Phlorogluzin-Furfurelreaktion 217—219. 222. 223. 230.
 Phlorogluzinglukosid siehe Phloridzin.
 Phlorogluzinkondensation mit den aldehydischen Ranziditätsprodukten 567.
 Phlorogluzin-Ligninreaktion 567.
 Phlorogluzinlösung, ätherische 567.
 — benzolische 567.
 Phlorogluzinnachweis 230.
 Phlorogluzin-Methylfurfurelreaktion 221.
 Phlorogluzin- ω -Oxymethylfurfurelreaktion 231.
 Phlorogluzinreaktion von Pentosen und Pentosederivaten 171.
 Phlorogluzin-Salpetersäurereagens 570. 571.
 Phlorogluzin-Salpetersäurereaktion siehe Belliersche Reaktion.
 Phlorogluzin-Salzsäure-Eugenolreaktion 570.
 Phlorogluzinsalzsäurereagens 569. 570.
 Phlorogluzin-Salzsäurereaktion mit gestandenem Aether 578. 579.
 Phlorogluzin-Vanillin 570.
 Phlorogluzin-Vanillin 124. 570 (siehe auch Günsburgs Reagens).
 Phlorogluzin-Vanillin-Salzsäurereaktion 570.
 Phoronbildung 569.
 Phosphatabscheidung vor Ausföhrung einer Rohrzuckerbestimmung in Wein 187.
 Phosphationenwirkung auf die Rohrzuckerinversion 318.
 Phosphatidspaltung 196.
 Phosphatnachweis in der Wasserstofflampe am Platindraht 542.
 Phosphat-Rohrzuckerkomplex 318.
 Phosphatwirkung auf die Trypsinverdauung 311.
 Phosphitbildung aus Natriumpyrophosphit 28.
 Phosphor, Anwendung als sauerstoffabsorbierendes Mittel in der Gasanalyse 538—540.
 Phosphorausmittlung 538. 540—545.
 Phosphorbestimmung 543 544. 545.
 — in Phosphorölen 409. 410.
 — mittels der kalorimetrischen Bombe 864.
 Phosphordestillation 540. 542—544.
 Phosphoreszenzprüfung beim Phosphornachweis 544.
 Phosphorbaltige Fettsäuren siehe Fettsäuren, phosphorbaltige.
 — Stoffe als Palladiumgifte 342.
 Phosphorsäureoxydation im Organismus 541.
 Phosphorleuchten 538 540—545.
 Phosphormolybdätfällung 593.
 Phosphornachweis durch die Leuchtprobe 540—545.

- Phosphornachweis durch Ueberführung in Phosphorsäure mittels Kupfersulfat 409. 410.
- Phosphoroxydation 555. 558—545.
- im Organismus 541.
 - im Platiniegel 355
- Phosphorperoxyd, Anwendung bei der Kohlenstoffbestimmung in Eisen 499
- Phosphorpipette 589. 540.
- Phosphorprobe von Dussard 540—543
- von Mitscherlich 540—545
- Phosphorsäure als kondensierender Katalysator 569.
- Anwendung als Beschleunigerin der induzierenden Reaktion bei der Titerstellung des Permanganats 453.
 - Anwendung zur Erleichterung der Erkennung des Endpunktes der Oxydation bei der Titerstellung des Permanganats für die maßanalytische Eisenbestimmung 453.
- Phosphorsäurebestimmung 300. 302. 534 592. 598 594.
- quantitative, Wirkung des Ammoniumnitrats auf dieselbe 302.
 - Störung durch Alkalisalze 300
- Phosphorsäurebildung durch die Kupferphosphorsäurerstoffübertragung 409. 410.
- Phosphorsäurefällung aus Ammoniumnitratlösung 527.
- Phosphorsäure-Molybdänfällung 584 585.
- Phosphorsäurenachweis in der Wasserstofflampe am Platindraht 541.
- Phosphorsäurereduktion in der Wasserstofflampe 541 542.
- Phosphorsäurewirkung auf das Kolchizin-Quecksilberjodid-Jodkaliumgemisch 259.
- auf die Bildung des Borsäureäthers 596
 - auf die Löslichkeit des Goldes siehe Säurewirkung
 - auf die Rhodan Eisenreaktion 260
 - auf die Verbrennung des Kohlenstoffs bei der Elementanalyse 375. 376
 - auf Glykogen 174.
 - auf Glykosurie 173.
- Phosphorsilberbildung bei der Blondlot-Dussardischen Methode 542. 543
- Phosphorwasserstoffabsorption durch Kupferchloridlösung 543
- durch Silbernitratlösung 542 543.
- Phosphorwasserstoffbildung aus Phosphaten 542.
- Phosphorwirkung auf Wasserstoff-Sauerstoffgemische 540.
- Phosphorwolframsäure als Fällungsmittel 166. 184.
- Photochemische Hemmungswirkungs-
Hemmung, photochemische.
- Photographisches Kopieren siehe Kopieren, photographisches.
- Photokatalyse der Oxalsäure 552 553.
- Photometer von Eder 552.
- Photometrische Methoden 551—553.
- Photosynthese 389.
- Phtaleine 48.
- Phtalidbildung aus Oxymethylbenzoesäure 198.
- Phtalsäurebildung aus Naphthalin 422.
- o-Phtalsäuredehlichkeit, Beeinflussung durch Chloride 287. 288.
- Physiologische Ionenwirkungen durch Kolloidbeeinflussung 312 (siehe ferner Ionenantagonismus).
- Phytosterin-6-Methylfurfuralreaktion 225
- Phytosterin-Rhamnosereaktion 225.
- Picea exelsa-Eiweiß, Fällungsbedingungen in alkalischer Lösung 293
- Fällungsbedingungen in saurer Lösung 293.
- Pikrinsäurebildung durch Reduktion von Pikrinsäure durch Milchsäure und Alkali 71.
- durch Reduktion von Pikrinsäure durch Traubenzucker und Alkali 60. 61.
- Pikratwirkung auf die Dissoziation der Pikrinsäure 285.
- Pikrinsäure als Bestandteil des Esbachschen Reagens 252.
- als Katalysator 18—22. 284—286
 - als Katalysator, Anteil des undissoziierten Moleküls an der Katalysatorwirkung 284—286.
 - als Katalysator, Anteil des Wasserstoffions an der Katalysatorwirkung 284—286.
 - als Katalysator der Essigsäureesterifikation 284.
 - als Reagens auf Milchsäure 71.
 - als Reagens auf Traubenzucker 60
- Pikrinsäuredissociation, Zurückdrängung derselben durch Pikrate 284. 285
- Pikrinsäurereaktion von Reichard 95
- Pikrinsäurereduktion 60. 61. 71. 341.
- durch Wasserstoff mittels Palladiumhydrosol 341.
- Pikrosaccharimeter 61.
- Pikrotoxin-Benzaldehydreaktion 561.
- Pikrotoxin-Formaldehydreaktion 245.
- Pikrotoxinnachweis 245.
- Pikrotoxinwirkung auf alkalische Kupfersulfatlösung 98.
- auf ammoniakalische Silberlösung 98.
- Pilokarpinnachweis 101. 518 519. 557
- Pinakolinalkoholformel 512.
- Pinakonbildung aus Azeton mittels amalgamiertem Aluminium 427.

- Pmakonbildung, Begünstigung durch Halogene, Chloral, Chloro- und Bromoform 427.
 Pmenreduktion mittels Nickel 844.
 Piperindehydratation 518.
 Piperin-Purpurfärbung 245.
 Pipeinnachweis 245.
 Piperinsurenachweis 519.
 Platin als Sauerstoffüberträger 867.
 — als Sauerstoffüberträger, Anwendung für die organische Elementaranalyse 857.
 — als Sikkativ 429.
 — als Wasserstoffüberträger 848.
 — Anwendung beim Dennstedtverfahren 397.
 — Anwendung zur Fällung des Ammoniaks bei der Nitratbestimmung 490.
 — glühendes, Einfluß auf die Ozonbildung 347.
 — kolloidales 840 850. 548.
 — kolloidales, als Vermittler von Reduktionen 840.
 — kolloidales, Wirkung auf Wasserstoffperoxyd 850.
 Platinabscheidung aus Platinrückständen durch Aluminiumspäne 258.
 Platinapparat für Verbrennungsanalysen 359.
 Platinaasbestanwendung zur Verbrennung organischer Substanzen 878.
 Platinaasbestherstellung 857.
 Platinaasbestwirkung auf das Leuchtgas-Luftgemisch 325—327.
 — auf die Verbrennung organischer Stoffe bei Halogen- und Schwefelbestimmungen 859. 860.
 — auf die Verbrennung organischer Substanzen 357—360.
 — bei der Verbrennung des Schwefels in Steinkohlen 852.
 Platinbestimmung in Legierungen und Platinzen 888. 889.
 Platinblech, Anwendung als Kontaktsystem beim Dennstedtverfahren 869.
 Platinblechschnitzel, Anwendung zur Beschleunigung der Kohlenverbrennung 854.
 Platinchloridimprägnierte Tonkugeln, Anwendung zur Leuchtgasreinigung 328.
 Platinchloridwirkung auf die Nylander'sche Zuckerreaktion 885.
 Platindrakt zur Zündung im Eudiometer für schlagende Wetter 828.
 Platindraktneterollen, Anwendung bei der Schwefelbestimmung in Steinkohlen 852.
 Platindraktspirale im Coquillionschen Apparat 815.
 Platindraktwirkung auf die Filterverschung 851.
 — durch Aussendung elektrisch geladener Teilchen 848.
 Platin- und Platiniridiumdraktspiralen für die Elementaranalyse nach Breteau und Leroux 862.
 — für die Elementaranalyse nach Carasso-Plancher 861.
 — für die Elementaranalyse nach Levoir 861.
 — für die Elementaranalyse nach Milchsack und Roth 862.
 Platungifte 251. 814. 848. 344.
 Platin-Gold-Silberlegierungen, Löslichkeitsvermehrung bei Anwendung von Druckflaschen 887.
 Platinierter Asbest, Anwendung als Kontaksubstanz bei der Stuckoxyd-Ammoniakreaktion 884.
 — Asbest, Anwendung zur Beschleunigung der Oxydation von Ferrosulfat und Ferroammoniumsulfat 883.
 Platinierter Eisen siehe Eisen, platinierter.
 Platin-Jodkaliumreaktion 250. 251.
 Platinkapillare als Hilfsapparat zur Herstellung von reinem Wasserstoff und Sauerstoff 828.
 — von Drehachmidt 815. 816 822 823. 400.
 — von Hempel 815.
 — von Sarnström 816 422.
 — zur Bestimmung von Stickoxyd durch Reduktion zu Stickstoff 846.
 — zur Bestimmung von Stuckoxydul durch Reduktion zu Stickstoff 846.
 Platinkontaktspirale im Grismometer 819.
 — im Winklerschen Apparat für die Methanbestimmung 821. 822.
 Platinlegierungen, Anwendung zur Herstellung pyrophorer Massen 888.
 Platinmohr, Anwendung zur Leuchtgasreinigung 328.
 — Anwendung zur vollständigen Verbrennung von abgeschiedenem Kohlenstoff bei der Elementaranalyse von Kupfer 858.
 Platinmohrherstellung 855.
 Platinmohr + Ozon als Sikkativ 487.
 Platinmohrwirkung auf Alkohol 855.
 — auf das Methanluftgemisch (Sauerstoff) 820.
 — auf Ozon 847.
 — auf Wasserstoffperoxyd 849 850.
 — in Gegenwart von Wasserstoff auf Aethylen 848.
 — in Gegenwart von Wasserstoff auf Pyrrol und Pyrrolerivate 845.
 Platinnachweis durch Aufstromen von Wasserstoff 824.

- Platinnachweis mit Jodkalium 250. 251.
 Platinnetzwerk auf das Leuchtgas-
 luftgemisch 325.
 Platinperoxydabildung, intermediäre,
 bei der Verbrennung organischer Sub-
 stanzen nach Dennstedt 378.
 Platinperoxydbildung, intermediäre, bei
 der Verbrennung organischer Sub-
 stanzen nach Dennstedt 379.
 Platinpillen, Anwendung in der Gas-
 analyse 314. 329.
 Platin-Platinrhodiumdrahttheomoele-
 ment 498.
 Platinquarz, Anwendung beim Dennstedt-
 verfahren 366. 369.
 Platinquarzanwendung zur Verbrennung
 organischer Substanzen 366. 369. 378.
 Platinquarzwirkung auf die pyrogenen
 Umsetzungen in der Verbrennungs-
 röhre 381
 — auf die Verbrennung organischer
 Stoffe bei Halogen- und Schwefel-
 bestimnungen 359. 360.
 Platinschwamm als Sauerstoffüberträger
 365. 369.
 — Anwendung zur Methanbestimmung
 320.
 Platinschwammherstellung 365.
 Platinschwammwirkung auf das Leucht-
 gasluftgemisch 323—325.
 — auf das Methangemisch mit Luft
 oder Sauerstoff 320.
 — auf das Stickoxyd-Wasserstoffgemisch
 316. 384.
 — auf das Wasserstoff-Sauerstoff-Methan-
 Kohlenoxydgemisch 329.
 — auf die Veraschung organischer Sub-
 stanzen 356.
 — auf die Verbrennung 365. 366. 369.
 — auf Ozon 349.
 Platin schwarz, Anwendung bei katalyti-
 schen Reduktionen 337. 340. 344—346.
 — Anwendung zur Herstellung von Gas-
 batterien 581.
 Platinschwarzwirkung auf Alkohol 356.
 — auf alkoholische Alkohollösungen
 581.
 — auf die brennbaren Gase in Gas-
 batterien 581.
 — auf die Verbrennung organischer Sub-
 stanzen 357.
 — auf Ozon 347.
 — auf Terpentinöl in Gegenwart von
 Wasserstoff 344.
 — in Gegenwart alkalischer Hydroxyl-
 aminlösungen 96.
 — in Gegenwart von Wasserstoff auf
 Hydratropaldehydazetat 346
 — in Gegenwart von Wasserstoff auf
 Phenylacetaldehyd 346
 Platinschwarzwirkung in Gegenwart von
 Wasserstoff auf Sabinen 345.
 — in Gegenwart von Wasserstoff auf
 Thujene 345
 Platinsilberlegierungen, Beeinflussung
 der Löslichkeit durch die Form (Korn,
 Blech) der Legierung 337.
 — Löslichkeit derselben 335—339.
 Platinsol 341.
 Platinspirale, glühende, Wirkung auf
 Dipenten 332.
 — glühende, Wirkung auf Limonen 332.
 — glühende, Wirkung auf Tetramethyl-
 diketozyklobutan 332.
 Platinspiralen, Anwendung zur Bestim-
 mung des Grubengasgehaltes nach
 Winkler 321. 322.
 — Anwendung zur Schätzung des Gruben-
 gasgehaltes 319. 320.
 Platinsulfatvergiftung durch arsenige
 Säure 422.
 Platinverbrennungsröhren 361
 Platinvergiftung durch Kohlenoxyd 343.
 344.
 Platinwirkung, Anwendung bei der Be-
 stimmung des Kohlenstoffs in Eisen
 auf nassem Wege 422
 — auf Blausäure in Gegenwart von
 Wasserstoff 336.
 — auf brennbare Gase 2. 318—316. 318
 bis 329. 331.
 — auf chemische Zersetzungen 436.
 — auf das bei der Stickoxydreduktion
 durch Wasserstoff gebildete Ammoniak
 316.
 — auf das Chlor-Wasserstoffgemisch 314.
 — auf das Jod-Wasserstoffgemisch 314.
 — auf das Methangemisch mit Luft oder
 Sauerstoff 315. 316. 319. 321—328.
 330.
 — auf das Sauerstoff-Wasserstoffgemisch
 313. 314. 320. 321. 329
 — auf den Schwefel organischer Sub-
 stanzen in Gegenwart von Sauerstoff
 und nitrosen Dämpfen 359.
 — auf die Ameisensäurezerlegung 512.
 — auf die Bläuung der Guajakaktur
 530.
 — auf die Dehydrogenisation von Kohlen-
 wasserstoffen vom Hexamethylen- und
 Pentamethylentypus 503.
 — auf die Entzündungstemperatur 378.
 379
 — auf die Gemische von Stickoxyd bzw.
 Stickoxydul mit Wasserstoff 346.
 — auf die Hypophosphitoxydation 340.
 — auf die Löslichkeit des Aluminiums
 in Säuren 333.
 — auf die Löslichkeit des Eisens in
 Säuren 332. 334.

- Platinwirkung auf die Löslichkeit des Kupfers in Säuren 884.
 — auf die Löslichkeit des Zinks in Säuren 882, 888, 884.
 — auf die Methanverbrennung 878.
 — auf die Methylenblau-Formaldehydreaktion 897.
 — auf die Molybdänsäurereduktion 850.
 — auf die Oxydationsfähigkeit des Eisens 889.
 — auf die Oxydationsfähigkeit des Ferrosulfats und Ferroammoniumsulfats (Mohrsches Salz) 888.
 — auf die Reaktionsfähigkeit anderer Metalle 489.
 — auf die Reduktionsfähigkeit des Zinks bei der maßanalytischen Bestimmung von Ferriessen mit KMnO_4 413, 414.
 — auf die Reduktion von Titanisalen durch Wasserstoff 840.
 — auf die Wasserstoffoxydation 2, 422.
 — auf die Wasserstoffperoxyd-Indigo-reaktion 581.
 — auf die Wasserzerlegung 518.
 — auf Guajaktinktur 474.
 — auf Jodkalium 250, 251.
 — auf Leuchtgas 328—328.
 — auf schweflige Säure 2.
 — auf Wasserstoffperoxyd 2, 350.
 — auf Wasserstoff-Aethylengemische 329.
 — auf Wasserstoff-Sauerstoff-Kohlenoxydgemische 329.
 — auf Wasserstoff-Sauerstoff-Methan-Kohlenoxydgemische 329.
 — auf Wasserstoff-Sauerstoff-Methan-gemische 380.
 — auf Wasserstoff-Sauerstoff-Stickstoff-gemische 329.
 — bei der Verbrennung des Schwefels in Kohlen 358, 354.
 — Hemmung derselben durch Gase 314, 348, 344.
 — Hemmung derselben durch Quecksilber 314.
 — in Gegenwart von Wasserstoff auf aliphatische, hydroaromatische und aromatische ungesättigte Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Aether, Aldehyde, Säuren, Ketone und Amine 844—846.
 — in Gegenwart von Wasserstoff auf Azetylen 844.
 — in Gegenwart von Wasserstoff auf Karbon 845.
 — in Gegenwart von Wasserstoff auf Kohlenstoff 346.
 — in Gegenwart von Wasserstoff auf Kohlenwasserstoffe 345.
 — in Gegenwart von Wasserstoff auf Menthon 345.
 Platinwirkung in Gegenwart von Wasserstoff auf Pulegon 845.
 — in Gegenwart von Wasserstoff auf Stokoxyde 844, 846.
 — in Gegenwart von Wasserstoff auf Stokstoff 846.
 — in Gegenwart von Wasserstoff auf Tropin und Granataninderivate 845.
 — spaltende, auf Aldehyde 845.
 Plattenefekt von arseniger Säure 582.
 — von Sublimat 582.
 Polarimetrische Milchsuckerbestimmung 311.
 — Stärkebestimmung 165, 166.
 — Zuckerbestimmung 68, 81, 118, 119, 120, 128, 132—135, 138—142, 147 bis 150, 154, 157, 158, 176 (siehe ferner Inversion des Rohrzuckers).
 Polarisation bei der Honiguntersuchung 158, 154, 157, 158.
 Polymerisation des Chlorals zu Metachloral 101.
 Polymoleküle 299.
 Polypeptide 92, 184, 185.
 — Hydrolyse 185.
 Polyphenol-Goldchloridreaktion, Beeinflussung derselben durch Sublimat 420.
 Polyphenolreagenzien 569, 570.
 Polysaccharidaufbau in Gegenwart von Fermenten 200.
 — in Gegenwart von Säuren 200.
 Porositätsveränderung des Nickeloxyduls bei der Verwendung als Katalysator in der Elementaranalyse 497.
 Porzellanrohr als Träger des Kontakt-drahtes bei dem Apparat von Brebau und Lecloux 362, 368.
 Positiver Ausfall (Resultat) siehe Resultat, positives.
 Positivierung von Eiweiß durch Erdalkalisalz 298.
 — von Eiweiß durch Wasserstoffionen 298.
 Potentielle Azidität siehe Azidität, potentielle.
 Potenzierte Induktion 495.
 — Wirkung mehrerer Katalysatoren 65.
 Primäroxide 270, 446, 448, 451, 452, 462, 481.
 I-Prohinsicherung 202.
 Proportionalität und umgekehrte Proportionalität zwischen Farbinhalt des Guajak-Terpentinölgemisches und Eisenmenge 475.
 Propylalkoholestereifikation 210.
 d-Propyl-benzyl-phenyl-methylammoniumjodid 267, 268.
 l-Propyl-benzyl-phenyl-methylammoniumjodid 267.
 Propylenverbrennungstemperatur, Her-

- absetzung in Gegenwart von palladi-
niertem Kupferoxyd 317.
Protagonbestimmung 197.
Protalbuminsäures Natrium als Schutz-
kolloid 335.
— Natrium zur Darstellung kolloidaler
Metall- und Metalloxydlösungen 335.
Protease des *Bac. anthracis* siehe *Bac.*
anthracis Protease.
Protein Formaldehydreaktion 558.
Proteinnachweis 558.
Proteinprüfung auf einen Kohlenhydrat-
komplex 233 234.
Proteinwirkung auf die Grünfärbung der
Wasserstofflampe bei der Duseard-
schen Phosphorprobe 542.
Protoktechsäure-Eisenreaktion 260.
Protoplasmatische Kolloide, Umladung
derselben 294.
Protoplasmawirkung auf alkalische Gold-,
Platin- und Quecksilberlösungen 98.
Prüfung auf oxydierende Wirkung 573.
— der Öle 343. 428—435. 438 439.
— der Öle und Fette auf deren Rein-
heit durch katalytische Hydrierung
343
— des Terpentinöls auf Reinheit durch
katalytische Hydrierung 344.
Pseudokatalysator 396. 436. 437.
— beim Trockenprozeß der Öle 436.
437.
Pseudomorphindarstellung 95.
Pseudoperoxidase des Blutes 478.
Pulsierende Katalyse 531.
Purpuraures Zink 97.
Pyknometrische Bestimmung von Wasser
in Äthylalkohol 25. 202.
Pyramidonreaktion mittels salpetrige
Säure enthaltender Schwefelsäure 423.
Pyridindoppelsalz des Platins 365.
Pyridinhydrierung 506
Pyridinkernreduktion im Chinolin 506.
Pyridinwirkung auf die Chloralpolymeri-
sation 101
— auf die Veränderlichkeit von Stoffen
588.
Pyritverbrennung nach Dennstedt 371.
Pyrogallol-Aldehydreaktion 566. 567. 568
Pyrogallol als sauerstoffabsorbierendes
Mittel 50. 341 342.
Pyrogalloldimethyläther-Vanillinsalz-
säurereaktion 568.
Pyrogallol-Furfurolreaktion 215.
Pyrogallol-Kupfersalzeaktion 298.
Pyrogallol-Lagninreaktion 567
Pyrogallolnachweis 96. 298.
— mit alkalischen Ferrosalzlösungen 96.
Pyrogalloloxydation, Beeinflussung der-
selben durch Sublimat 420.
— durch kolloidales Silber 394.
Pyrogallol- α Oxymethylfurfurolreaktion
281.
Pyrogallolsalzsäure zum Inulinnachweis
177.
Pyrogenetische Kontaktreaktionen 584.
— Zersetzung von Ammoniak 412
— Zersetzung von Kohlenwasserstoffen
412.
Pyrogene Umsetzung von Schwefelkohlen-
stoff mit Kohlensäure in der Ver-
brennungsröhre 381.
— Umsetzung von Schwefelwasserstoff
mit Kohlensäure in der Verbrennungs-
röhre 381.
Pyrometerschutzrohr 498.
Pyrophore Massen, Herstellung mittels
Platinlegierungen 383.
Pynolformel 507
Pyrrrolkernaufspaltung bei der kataly-
tischen Reduktion des Indols mittels
Nickel 507.
Pyrrrolkörper-Aldehydreaktion 565.
Pyrrrolreduktion, katalytische, mittels
Nickel und Wasserstoff 507.
— mittels Platin und Wasserstoff 345

Qualitätsprüfung von Honig 242
Quarzröhre, Anwendung zur Verbrennung
von Pyrit 371.
Quecksilber als Induktor 423—427.
— als Jodüberträger 423—426.
— als Platingift 314
— als Sauerstoffüberträger 420—423.
— als Sikkativ 429.
Quecksilberabscheidung auf Gold 522
— durch metallisches Kupfer aus Harn
258 276.
— durch metallisches Zink aus Harn
276
Quecksilberaktivierungen 427. 428.
Quecksilberammoniakverbindungen 96.
Quecksilberacetatlösung zur Ermittlung
von Traubenzucker 69.
Quecksilberbestimmung im Harn 253
Quecksilberbromidfällungsprobe zum
Nachweis von Erdölpech 595. 596
Quecksilberbromidwirkung auf die Was-
seraddition an Äzetylen 420.
Quecksilberchloridwirkung auf die
Schwärzung der Bromsilberplatte
durch Licht 532.
— auf die Schwärzung der Bromsilber-
platte durch Wasserstoffperoxyd 532.
— siehe auch Sublimatwirkung.
Quecksilberdampfnachweis durch Re-
duktion ammoniakalischer Silberlö-
sung 70.
Quecksilberdeponierung in der Leber,
Hemmung derselben durch Jodkalium
276

Quecksilber einfluß auf die Glasmanzsche Traubenzuckerbestimmung 70.
 Quecksilberform bei Sauerstoffbeladung 580. 581.
 — bei Sauerstoffmangel 580. 581.
 Quecksilberjodid anwendung bei der Bestimmung der Jodzahl 425.
 Quecksilberjodid-Jodkaliumreduktion durch Kreatinin 70.
 Quecksilberjodidkomplex 276.
 Quecksilberjodidwirkung auf die Spaltung des Dijodäthylens 421.
 Quecksilberkatalysen 419—428.
 Quecksilber + Kupfersulfatwirkung auf die Trocknung der Öle 550.
 Quecksilberlösung in Salpetersäure, Beeinflussung durch Mangannitrat 472.
 — in Salpetersäure, Beeinflussung durch Natriumnitrat 472.
 Quecksilberlösungen für die Ermittlung von Zucker 67—70.
 Quecksilberluftpumpe, Anwendung beim Vakuumverfahren von Hempel 899.
 Quecksilbernachweis im Harn 258. 276.
 Quecksilbernitrat als Quelle der salpetrischen Säure beim Nachweis des Pyramidons 428.
 Quecksilber-Ozonreaktion 580.
 Quecksilberpflügung auf eine Verunreinigung mit Blei 529.
 — auf eine Verunreinigung mit Zinn 529—531.
 Quecksilber-Salpetersäurewirkung auf fette Öle 421—428.
 Quecksilbersalz-Guajakreagens siehe Guajak-Quecksilbersalzkreagens.
 Quecksilbersalz-Jodionreaktion 264. 276.
 Quecksilbersalzkatalyse der Oxydation der Guajakinktur 100. 101.
 — der Oxydation des Aloins 100.
 — der Oxydation des Pyrogallols 100.
 Quecksilbersalzreaktion mit Diphenylkarbazid 100.
 Quecksilbersalzwirkung auf die Marshsche Probe 542.
 Quecksilberspurenermittlung, kolorimetrische 598.
 Quecksilberspuren nachweis 522.
 Quecksilbersulfat, Anwendung als Fällungsmittel von Eiweißkörpern 184.
 Quecksilbersulfat-Kaliumbichromatwirkung auf Weinsäure 491.
 Quecksilbersulfatwirkung auf die Titration der Salpäte mit Permanganat 465.
 Quecksilbersulfid als Hydrosol 598.
 Quecksilbertropfenabfischung in feuchtem Ozon 580.
 — in ozonisiertem Terpentinöl 580.
 — in Wasserstoffperoxyd 580.

Quecksilberwirkung auf die Guajakblauung 589. 580.
 — auf die Jodstärkereaktion 546. 547.
 — auf die Nylandtsche Reaktion 885.
 — auf die Oxydation mittels konzentrierter Schwefelsäure und Quecksilber bei organischen Substanzen 422.
 — auf die Oxydation mittels konzentrierter Schwefelsäure und Quecksilber bei der Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen auf nassem Wege 422. 428.
 — auf die Oxydation mittels konzentrierter Schwefelsäure und Quecksilber bei Wasserstoff 422.
 — auf Fällungen 427.
 — auf Salpetersäure in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure 507.
 — auf Wasserstoffperoxyd 581.
 Quecksilbercyanid-Hydratreaktion 70.
 Quecksilbercyanidreduktion durch Kreatinin 70.
 Quercitrin 180.
 Radiumstrahlen, Wirkung auf Kolloide 804.
 Raffinose 52. 58. 138. 144. 146—150. 166. 288. 281.
 — labile Form 281.
 — stabile Form 281.
 — Stereoisomerie 281.
 Raffinosebestimmung 52. 138. 147 bis 150.
 — nach Jolles 52. 138.
 Raffinoseinversion 146—150.
 Raffinosenachweis 147.
 Raffinoserotationverminderung 281.
 Raffinosepaltung durch Emulsin 147.
 — durch Glycerin 166.
 Ranziditätsprodukte, aldehydische 227. 366. 567.
 — Einfluß derselben auf die Baudouinsche Reaktion 227.
 Ranziditätsvorgänge der Fette 580.
 Rapid*, Chromosaccharimeter 57. 58.
 Rauchende Schwefelsäure siehe Schwefelsäure, rauchende.
 Raumerfüllung benachbarter Substituenten 205. 206.
 Razemisor 35.
 Razemisches Hygryn 345.
 Razemisierung der Glutaminsäure 35.
 — der Mandelsäure 35.
 — der Milchsäure 35.
 — der d-Pyrolidinkarbonsäure 85.
 — der Weinsäure 35. 36.
 — des Amygdalins 85.
 — des Amylalkohols 35.
 — des Kotarnins 35. 128.
 — des Lenzins 35.
 — des d-Menthons 897.

- Razemisierung des Pyroglutamids durch alkoholisches Ammoniak 35.
- des Skopolamins 84. 85.
 - durch Hydroxylionen 27. 28.
 - durch Wasserstoffionen 27. 28. 197.
- Razemisierungsgeschwindigkeit siehe Reaktionsgeschwindigkeit.
- Razemisierungskonstante 84.
- Reagenspapiere für den Blausäure- und Zymnachweis nach der Guajak-Kupferreaktion 408. 406. 407.
- Reaktionen, gekoppelte 470.
- intermediäre, zur Erklärung der Mangansalzwirkung auf die Permanganat-Salzsäurereaktion 528.
 - sekundäre, bei der Wasserstoffverbrennung 834.
- Reaktionsartwechsel bei der Permanganat-Oxalsäurereaktion 447.
- Reaktionsbahnänderung durch den Katalysator 255. 310. 411.
- Reaktionsbedingungen, günstigste, für die Vermeidung des Permanganatmehrerbrauchs bei der Ferrosal titration nach Marguerite 452.
- Reaktionsbeschleuniger siehe Katalysatoren.
- Reaktionsbeschleunigung durch Sauerstoffübertragung 379.
- durch Stickstoffverbindungen 588.
- Reaktionsbeschleunigungen durch Licht 547—554.
- Reaktionsbeschleunigungsursache bei induzierten Oxydationen 582—584
- Reaktionsbildänderung der Permanganat-Oxalsäurereaktion durch katalytische Beeinflussung einzelner Teilreaktionen 444
- Reaktionsfähigkeit, erhöhte, von Metallen in Gegenwart von Eisen 486—493.
- erhöhte, von Metallen in Gegenwart von Kupfer 489
 - erhöhte, von Metallen in Gegenwart von Platin 489.
 - und chemischer Charakter der Substituenten 206.
 - und Stellung der Substituenten 205. 206.
 - und Volumen der Substituenten 205. 206.
 - von Ketosen (Fructose) im Vergleich zu Aldosen (Glukose) 287. 248. 244.
- Reaktionsfremde Salze, Beschleunigung von Säurewirkungen durch dieselben 312.
- Reaktionsgefälle siehe Niveaudifferenz, chemische.
- Reaktionsgeschwindigkeit 3. 4. 6. 7. 11. 18. 21. 22. 81—84. 86—41. 56. 68. 99. 101. 106—108. 118—128. 181. 184. 185. 181. 210. 238. 243. 244. 251. 256. 282. 279. 280. 283—285. 308. 311. 440 bis 446. 448. 474. 486. 487. 591
- Reaktionsgeschwindigkeit, Abhängigkeit von der Katalysatormenge 474
- Abhängigkeit von der Konzentration des Ausgangsmaterials 251.
 - Bedeutung für die Beurteilung der Fehschechen Reaktion 288.
 - Bedeutung für die Beurteilung der Selwanowschen Reaktion 248. 244.
 - bei Basenkatalysen, Beeinflussung derselben durch die undissoziierten Moleküle 283. 284.
 - bei Säurekatalysen, Beeinflussung derselben durch die undissoziierten Moleküle 283. 284. 285.
 - bei Säurekatalysen, Beeinflussung derselben durch die Wasserstoffionen 283. 284.
 - der Kaliumchloratzerersetzung, Abhängigkeit von der Ksenoxydmenge 487
 - der Kaliumchloratzerersetzung, Abhängigkeit von der Mangandioxydmenge 487.
 - der Oxalsäure-Permanganatreaktion, Abhängigkeit, proportionale, von der Katalysator(Mangansulfat)-Konzentration 440.
 - der Oxalsäure-Permanganatreaktion, Abhängigkeit, proportionale, von der Substrat(Oxalsäure)-Konzentration 440.
 - der Wasserstoffperoxyd-Indigoreaktion in Gegenwart von Alkali 480.
 - Einfluß der Konzentration von Katalysator und Substrat 181. 262. 279. 280. 283—285. 440.
 - Einfluß der Temperatur 119—121.
 - Einfluß des Reaktionsvolumens 117. 184. 185.
 - und molekulare Dissoziation 486.
- Reaktionsgeschwindigkeiten von isochrydischen Säurelösungen 256
- Reaktionsgeschwindigkeitsänderung infolge Komplexbildung 591.
- Reaktionsgeschwindigkeitsanomalien im Verlauf der Oxalsäure-Permanganatreaktion 443.
- Reaktionsgeschwindigkeitsmaximum bei der Permanganat-Oxalsäurereaktion 441. 442. 445. 446.
- Reaktionsgeschwindigkeitsverminderung der Permanganat-Oxalsäurereaktion durch die Komplexbildung der Oxalat-anionen 446
- Reaktionsgleichgewicht beim Eschkaaufschluß 354
- Reaktionsgleichung, bimolekulare 209. 278

Reaktionsgleichung der Arsenat-Molybdanfällung 902.

- der Hypobromitreaktion mit karbaminsäurem Natrium 806.
- der Kaliumbichromatreduktion durch Salzsäure 587.
- der Kohlenoxydoxydation mittels Palladiumazetat 518.
- der Oxalsäure-Permanganatreaktion 440.
- der Phaseolunstinsspaltung mittels Salzsäure 408.
- der 2-Phenylindolbildung aus Acetophenonamin und Phenylhydrazin 525.
- der reversiblen Kohlenoxydspaltung 497.
- der zum Permanganatmehrverbrauch führenden Ionenreaktion nach Skrabal 451.
- für den Manganosalzzerfall 462.
- für den Wasserstoffperoxydzerfall bei der Chromsäurekatalyse 515.
- für die Ameisensäurezerlegung unter Bildung von Formaldehyd, Kohlen- und Wasser 513.
- für die Ameisensäurezerlegung unter Bildung von Kohlenoxyd und Wasser 513.
- für die Ameisensäurezerlegung unter Bildung von Wasserstoff und Kohlen- und Wasser 512.
- für die Bildung der wirksamen Chlorjodadditionsprodukte bei der Jodaddition an ungesättigten Säuren und ihre Glyceride 484.
- für die Bildung der 1,2-Dikarbonsäure des Anthrachinons 422.
- für die Bildung des α -n Hexens aus n Heptylalkohol 512.
- für die Bildung eines peroxyartigen Chromsäure-Oxalsäurekomplexes 583.
- für die Bildung von Schwefelsäure aus ihrem Chlorid 421.
- für die Chromatreduktion durch Zink 492.
- für die Djodazetylen-spaltung 421.
- für die Einwirkung von Jod auf Wasserstoffperoxyd 360.
- für die Einwirkung von Ozon auf Methan 832.
- für die Eisenphosphatfällung 593.
- für die Eisenprimäroxidbildung 451.
- für die Ferri-eisenreduktion mittels Kupfer 414.
- für die Isomerisierung der Acetylenpinakone in Ketohydrofurane 421.
- für die Jodat-Bromidreaktion in Gegenwart von Schwefelsäure 586.
- für die Jodat-Jodidreaktion in Gegenwart von Salzsäure 586.

Reaktionsgleichung für die Kalumbichromatreduktion durch Alkohol in salzsaurer Lösung 588.

- für die katalytische Hydrierung des Äthylens 845.
- für die katalytische Stickoxydreduktion mittels Nickel 507.
- für die Kohlendioxydreduktion 508.
- für die Kohlenoxydreduktion 508.
- für die Kohlenstoffreduktion 508.
- für die Kuprenbildung 411.
- für die Manganhydroxydbildung 462.
- für die Manganosalzoxydation durch Ammoniumpersulfat 390.
- für die Nitratreduktion in schwefelsaurer Lösung durch Eisen 415.
- für die Oxydation des Ferrisalzüber-schusses durch Eisenprimäroxid 451.
- für die Oxydationen nach Eschka 554.
- für die Permanganat-Manganchlorur-reaktion in Gegenwart von Zinkoxyd 457.
- für die Permanganat-Manganosalz-umsetzung 462.
- für die Permanganat-Natriumoxalat-reaktion 458.
- für die Permanganattitration des Eisens in schwefelsaurer Lösung 452.
- für die pyrogene Umsetzung von Stickoxyd und Ammoniak in Gegen- wart von Kupferdrahtnetz oder plati- niertem Asbest 384.
- für die Reaktion von Manganosalz mit Wasserstoffperoxyd in alkalischer Lösung 471.
- für die reversible Isopropylalkohol- spaltung 512.
- für die Salzsäurebildung aus Man- ganchlorür und Permanganat 457.
- für die Salzsäure-Nitratreaktion 466.
- für die Salzsäureoxydation durch Eisenprimäroxid 451.
- für die Salzsäure-Permanganatreak- tion 450.
- für die Silberperoxydbildung aus Sil- berpersulfat 390.
- für die Stickoxyd-Ammoniakreaktion 507.
- für die Stickoxyd-Wasserstoffreaktion 346. 507.
- für die Stickstoffbildung aus Stick- oxydul und Wasserstoff 346.
- für die Stickstoffbildung aus Stick- oxydul allein 347.
- für die Stickstoffdioxydreduktion 508.
- für die Sublimat-Ammoniumoxalat- reaktion 552.
- für die Titration der Uebermangan- säure durch arsenige Säure 390.
- für die Ueberführung von Nitrat in

- Ammoniak mittels Zink in alkalischer Lösung 489.
- Reaktionsgleichung für die Umlagerung von Peroxysäuren in Ketoxysäuren 499.
- für die Umsetzung von Äzetylsilber mit Salzsäure zu Äzetylen und Chloräther bei der Äzetylenbestimmung im Leuchtgas nach Winkler 827.
 - für die Wasserabspaltung aus Alkoholen und Ammoniak 520.
 - für die Wasseraddition an Äzetylen 420.
 - für die Wasserstoffionenbildung bei der Manganat-Manganionreaktion mit Wasser 457.
 - für die Wasserstoffperoxydaddition an Formaldehyd 581.
 - für die Wasserstoffperoxyd-Braunsteinreaktion 468
 - für die Zerlegung des Äthans in Kohlenstoff und Wasserstoff 518.
 - monomolekulare, für den Zerfall komplexer Manganoxalate bei der Oxalsäure-Permanganatreaktion 446. 447
 - monomolekulare, für die Oxalsäure-Permanganatreaktion 441.
- Reaktionsgleichungen der Einzelphasen der Permanganat-Ameisensäurereaktion 442. 443.
- der Einzelphasen der Permanganat-Oxalsäurereaktion nach Harcourt und Eason 440.
 - der Einzelphasen der Permanganat-Oxalsäurereaktion nach Schilow 444. 445
 - der Einzelphasen der Permanganat-Oxalsäurereaktion nach Skrabal 446 bis 449.
 - der Wasserstoffperoxyd-Silberoxydreaktion 396.
 - für das Rosten des Eisens 528.
 - für den Diazoesäurezerfall 810.
 - für die Antimonitbildung 584.
 - für die Berechnung des Defizits bei der Nitrat- und Nitritbestimmung nach Ulich 416
 - für die Chlorzinkkondensationen zwischen Aminen und Ketonen 528 bis 529.
 - für die Einzelphasen der Diphenyloxybildung mittels Thoriumoxyd 521.
 - für die Kalziumphosphatfällung aus ammoniakalischer und schwefelammoniumhaltiger Lösung 593.
 - für die Kobaltoxydwirkung auf Hypobromit 499 500.
 - für die Kohlenoxydumwandlung in Kohlensäure 817
 - für die Kohlenoxydumwandlung mit Palladiumacetat 818.

- Reaktionsgleichungen für die pyrogene Umsetzung von Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff mit Kohlensäure in der Verbrennungsröhre 881.
- für die Spaltungen des Oxaloxisäurephenylhydrazons 255
 - für die Teilreaktionen der Chromsäurekatalyse des Wasserstoffperoxyds 518.
 - für die Wechselwirkung zwischen Kaliumchromat, Schwefelsäure, Oxalsäure und Indigo (Küpenätze) 582.
 - für die Zersetzung der Fettsäureester 520
 - für die Zersetzung des SnCl_2 durch Wasser 811.
 - von Hauser zur Erklärung der Manganionwirkung auf die Permanganat-Salzsäurereaktion 528
 - von Sandmeyersehen Reaktionen 412. 413.
- Reaktionskoppelung bei der Permanganat-Oxalsäurereaktion 448.
- der Ferrosalz-Permanganat- und Salzsäure-Permanganatreaktion 450.
 - der Ferrosalz-Permanganat- und Salzsäure-Permanganatreaktion, Zusammenhang derselben mit der Bildung eines Eisenprimäroxids 451.
- Reaktionsmechanismus bei der Laktasewirkung 438.
- bei der Trocknung der Öle 438.
 - der Katalase-, Peroxydase- und Reduktasewirkung 470.
 - der Oxalsäure-Permanganatreaktion nach Schilow 441—445
 - der Oxalsäure-Permanganatreaktion nach Skrabal 446—449.
 - der Wasserstoffperoxyd-Jodreaktion 265. 266.
 - der wechselseitigen Induktion der Chromsäure-Oxalsäure- und Chromsäure-Indigotinreaktion 588.
- Reaktionsordnung der Jodwasserstoffsäurezerlegung 558.
- des Manganoxalatzerfalls 446 447.
 - des Manganoxalatzerfalls, Änderung derselben bei hoher Wasserstoffionenkonzentration 446.
- Reaktionsperiode, meßbar rasch verlaufende, der Permanganat-Salzsäurereaktion 454.
- unmeßbar rasch verlaufende, der Permanganat-Salzsäurereaktion 454.
- Reaktionsphasen der Permanganat-Oxalsäurereaktion 440.
- der Permanganat-Oxalsäurereaktion, Reaktionsgleichungen für dieselben 440.
- Reaktionsstrahlung bei der Sublimatreduktion durch Zinnchlorür 582.

Reaktionsstufenregel 271

Reaktionsverlauf der Chlorzinkkondensation von Aminen und Ketonen 528 bis 525

— der Mangandioxyd Oxalsäurereaktion 442.

— der Mangandioxyd-Oxalsäurereaktion, Geschwindigkeit desselben 442

— der Oxalsäure-Permanganatreaktion 442—445 447. 448. 449

— autokatalytischer, des Leinöls-trockenprozesses 484.

Reaktionsverzögerer siehe unter Katalysatoren, negative.

Reaktionsverzögerungen siehe unter Katalyse, negative.

Reaktionswärme bei der Leinöl-Schwefelsäurereaktion 578

— der Wasserstoffverbrennung, Bedeutung für das Wasserstoffokklusionsvermögen des Palladiums 829.

Reaktionswasser 118

Reaktionszeittherapie der Mangandioxydkatalyse des Wasserstoffperoxyds durch Sublimat 469

— der Permanganatlösung der Sulfite durch Schwermetallsalze 465

Reaktivierung von Sesamöl durch Baumwollsaureöl 227

Reduktasemodelle 98.

Reduktaseprobe der Milch 888. 889.

Reduktasewirkung 98. 888. 889. 470.

Reduktion alkalischer Kupfervösungen durch Traubenzucker 74—90.

— alkalischer Silberlösungen 70. 71. 807. 586.

— alkalischer Sublimatlösung durch Zucker 585

— alkalischer Wismutlösungen 71—74.

— der p-Aminophenylarsensäure 809.

— der Antimonensäure zu antimonomer Säure 276.

— der Arsensäure zu arseniger Säure 276

— der Chromate durch Zink 492.

— der Jodsaure durch Jodwasserstoff 270.

— der Kohlensäure in den Pflanzen 339.

— der Molybdänsäure durch Wasserstoff in Gegenwart von Platin 850.

— des Agostinischen Goldreagens durch Zucker 586

— des fünfwertigen Arsens durch Wasserstoffionen 29

— des Kalumbichromats durch Alkohol 587. 588.

— des Kalumbichromats durch Salzsäure 587.

— des Knappschen Zyanquecksilberreagens durch Zucker 586.

Reduktion des Kupferoxyds bei der Biuretreaktion 91

— des Kupferoxyds bei der gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung nach Allihn durch Methylalkohol 87.

— des Kupferoxyds bei der gewichtsanalytischen Zuckerbestimmung nach Allihn im Wasserstoffstrom 87. 88.

— des Mangandioxyds mittels Oxalsäure 442.

— des Manganoxys mittels Oxalsäure 442

— des Methylenblaus durch Glukose und Fruktose 61. 62. 237.

— des Methylenblaus durch Invertzucker 61. 237

— des Natriumjodats durch Wasserstoffperoxyd 270.

— des Oxydations mit Zinnchlorür für die maßanalytische Bestimmung mit Permanganat 452 458.

— des Pyridinkerns des Chinolins 506

— des Trimethylenrings durch Ringsprengung 504.

— durch Traubenzucker von Brucin-nitrokörper 61.

— durch Traubenzucker von Ferrizyan-kalium 67.

— durch Traubenzucker von Goldchlorid 66.

— durch Traubenzucker von Indigblau, Indigrot und Indirubin 62.

— durch Traubenzucker von Metalloxyden 65.

— durch Traubenzucker von Methylenblau 61. 237.

— durch Traubenzucker von Molybdänsäure 65.

— durch Traubenzucker von molybdänsaurem Ammon 68.

— durch Traubenzucker von Neßlers Reagens 67

— durch Traubenzucker von Quecksilberjodid-Jodkalium (Sachssches Reagens 68 69. 70.

— durch Traubenzucker von Pikrinsäure 60. 61.

— durch Traubenzucker von Safranin 60.

— durch Traubenzucker von Sublimat 67.

— durch Traubenzucker von Wolframsäure 68.

— durch Traubenzucker von Zyanquecksilber (Knappsches Reagens) 67—70.

— einer ammoniakalischen Silberlösung durch Quecksilber 70

— elektrolytische, von Alkaloiden 887

— fraktionierte, Anwendung bei der Untersuchung der Naphtene 511.

— fraktionierte, mittels Kupfer 510. 511.

— irreversible, der Molybdän- und Wolf-

- ramoxyde bei der elementaranalytischen Verbrennung 487.
- Reduktion mittels kolloidalem Palladium von Butter 501.
- mittels kolloidalem Palladium von Kotonöl 501.
- mittels kolloidalem Palladium von Krottonöl 501
- mittels kolloidalem Palladium von Lebertran 501
- mittels kolloidalem Palladium von Leinöl 501.
- mittels kolloidalem Palladium von Oleomargarine 501.
- mittels kolloidalem Palladium von Olivenöl 501.
- mittels kolloidalem Palladium von Rizinusöl 501.
- mittels kolloidalem Palladium von Schweineschmalz 501.
- mittels kolloidalem Palladium von Sesamöl 501.
- mittels kolloidalem Platin 340. 501.
- mittels Kupfer von der Seitenkette in Benzol, Naphtalin und Chlorbenzol 510. 511
- mittels Kupfer von Kohlenoxyden 511
- mittels Kupfer von Limonen 510.
- mittels Kupfer von Methylzyklohexen 510.
- mittels Kupfer von Stilben 510.
- mittels Kupfer von Styrol 510
- mittels Kupfer von Zyklohexen 510.
- mittels Nickel von Aldehyden 505
- mittels Nickel von aliphatischen, aromatischen und hydroaromatischen Alkoholen 504. 505.
- mittels Nickel von aliphatischen, aromatischen und hydroaromatischen Aminen 504.
- mittels Nickel von aliphatischen, aromatischen und hydroaromatischen Kohlenwasserstoffen 345. 505. 504.
- mittels Nickel von aromatischen Halogeniden, Nitro- und Aminohalogeniden 505.
- mittels Nickel von Bicyklookten 508.
- mittels Nickel von Chinolin 506.
- mittels Nickel von Chinonen 505
- mittels Nickel von Furan 507.
- mittels Nickel von heterozyklischen Verbindungen 508. 507
- mittels Nickel von hydroaromatischen Ringsystemen 508. 504.
- mittels Nickel von Indol 507.
- mittels Nickel von Kampfen 508.
- mittels Nickel von Karbazol 507
- mittels Nickel von Ketonen, Keton-säuren und Diketonen 505
- Reduktion mittels Nickel von Kohlen-dioxyd 508. 511.
- mittels Nickel von Kohlenoxyd 508. 511.
- mittels Nickel von Kohlenstoff 508.
- mittels Nickel von Leinsäure 501.
- mittels Nickel von Limonen 510.
- mittels Nickel von Lanalool 508.
- mittels Nickel von Methylzyklohexen 510.
- mittels Nickel von Nitrilen und Isocyaniden 508.
- mittels Nickel von Nitrokörpern 506.
- mittels Nickel von Oximen 505.
- mittels Nickel von Oxyden von Aethylenverbindungen 505.
- mittels Nickel von Oxyden von ungesättigten Radikalen 506.
- mittels Nickel von Pyrrol 507.
- mittels Nickel von Salpetersäure 508. 511
- mittels Nickel von Salpetersäure-ester 508.
- mittels Nickel von Salzen und Estern 505. 506. 508.
- mittels Nickel von Säureamiden 508.
- mittels Nickel von Säuren und Säureanhydriden 505.
- mittels Nickel von Stickoxyd 507.
- mittels Nickel von Stickstoffdioxyd 508.
- mittels Nickel von Stickstoffoxydul 508.
- mittels Nickel von Stilben 510.
- mittels Nickel von Zyaniden und Zyanaten 508.
- mittels Nickel von Zyklohexen 510.
- mittels Palladium von Gallenfarbstoff in Gegenwart von Natriumphosphit 338.
- mittels Palladium von Nitrokörpern in Gegenwart von Natriumhyposulfit 339.
- mittels Palladium von Phenanthren in Gegenwart von Natriumhyposulfit 339.
- mittels Platin und Wasserstoff in der Terpengruppe 345.
- mittels Platin und Wasserstoff von Aethylen zu Aethan 344.
- mittels Platin und Wasserstoff von aromatischen Aldehyden 346.
- mittels Platin und Wasserstoff von aromatischen Alkoholen, Aethern, Aminen und Säuren 345. 346.
- mittels Platin und Wasserstoff von aromatischen und hydroaromatischen Ketonen 345.
- mittels Platin und Wasserstoff von Azetylen zu Aethylen 444.

- Reduktion mittels Platin und Wasserstoff von Cholesterin 845
- mittels Platin und Wasserstoff von Dimethylgranatamin 845.
 - mittels Platin und Wasserstoff von Hydratopinaldehydacetat 846
 - mittels Platin und Wasserstoff von Kamphen 845.
 - mittels Platin und Wasserstoff von Karvon 845.
 - mittels Platin und Wasserstoff von Ketonen zu sekundären Alkoholen 845.
 - mittels Platin und Wasserstoff von Kohlenstoff zu Methan 846.
 - mittels Platin und Wasserstoff von Limonen 845.
 - mittels Platin und Wasserstoff von Menthon 845.
 - mittels Platin und Wasserstoff von Nitrobenzol zu Anilin 845.
 - mittels Platin und Wasserstoff von Nitromethan zu Methylamin 845.
 - mittels Platin und Wasserstoff von Oktadensäure 845.
 - mittels Platin und Wasserstoff von Phytin 845.
 - mittels Platin und Wasserstoff von Phytol 845.
 - mittels Platin und Wasserstoff von Pinen 845
 - mittels Platin und Wasserstoff von Pulegon 845.
 - mittels Platin und Wasserstoff von Pynol und Pyrrolderivaten 845
 - mittels Platin und Wasserstoff von Sabinen 845.
 - mittels Platin und Wasserstoff von Stickoxyden zu Ammoniak 844 846.
 - mittels Platin und Wasserstoff von Stickstoff zu Ammoniak 846.
 - mittels Platin und Wasserstoff von Thujonen 845
 - mittels Platin und Wasserstoff von Tiopin 845.
 - mittels Platin und Wasserstoff von ungesättigten cyclischen Ketonen 845.
 - mittels Platin und Wasserstoff von ungesättigten cyclischen Kohlenwasserstoffen 845.
 - und Redoxydation, Wirkung auf die Porosität des Nickeloxyds 497.
 - ungesättigter Ester 588
 - ungesättigter Säuren 210. 840
 - von alkalischen Gold-, Platin- und Quecksilberlösungen 93.
 - von alkalischen Kupfer- und Quecksilberlösungen, Einfluß des fraktionierten Zuckersatzes 68.
 - von ammoniakalischer Silberlösung durch Formaldehyd 807.
- Reduktion von Azeton mittels amalgamiertem Aluminium 437.
- von Azeton mittels amalgamiertem Aluminium, Begünstigung derselben durch Halogene, Chloral, Chloro- und Bromoform 427
 - von Chloral und Jodat mittels der Devardaschen Legierung 418.
 - von Chloral und Perchlorat mittels des Kupferzinkpaares 417 418. 522. 528
 - von Chlorsilber zur Herstellung von Silberpulver 852.
 - von Chromsäure durch Wasserstoffperoxyd 514.
 - von Eisenchlorid bei Schwefelsäurebestimmungen 526. 527.
 - von Farbstoffen durch Traubenzucker 60—62. 237. 536.
 - von Fehlingscher Lösung durch Chloroform 93.
 - von Fehlingscher Lösung durch Pikrotoxinslösung 93.
 - von Iridiumtetrachlorid durch Ameisensäure 257.
 - von Iridiumtetrachlorid durch Feiio-sulfat 257.
 - von Iridiumtetrachlorid durch Hydroxylamin 257.
 - von Iridiumtetrachlorid durch Oxalsäure 257.
 - von Iridiumtetrachlorid durch Zink 257.
 - von Iridiumtetrachlorid durch Zinnchlorür 257.
 - von Kaliumpermanganat durch Zink 492
 - von Kupferoxyd zu Kupferoxydhydrat durch Glykoxyamin 81.
 - von Kupferoxyd zu Kupferoxydhydrat durch Glykoxyamidin 81.
 - von Kupferoxyd zu Kupferoxydhydrat durch Kreatinin 81.
 - von Merkursalz durch Zucker 535
 - von Methylenblau durch Formaldehyd in Gegenwart des Schardingerschen Milchsäure 338. 339.
 - von Methylenblau durch Formaldehyd in Gegenwart von Platin 838 339.
 - von Methylenblau durch Invertzucker 810
 - von Methylenblau durch Zucker 810 586.
 - von Molybdänsäurelösung durch Licht 551. 552
 - von Molybdänsäurelösung durch Zink 551.
 - von Nickeloxyd zu metallischem Nickel 509.
 - von Nitrat durch Zink in alkalischer Lösung 439

Reduktion von Nitrat durch Zink-Eisen in alkalischer Lösung 488. 490.
 — von Nitrat durch Zink-Eisen in saurer Lösung 491. 492
 — von Nitraten mittels Natriumamalgam 427.
 — von Nitrat und Nitrit mittels des Eisenkupferpaares 415—417
 — von Nitrat und Nitrit mittels des Kupferzinkpaares 414. 415.
 — von Nitrobenzol durch Eisenchlorür 492.
 — von pflanzlichen und tierischen Fetten und Ölen mittels Palladium 843. 848.
 — von Phosphorsäure in der Wasserstofflampe 541 542.
 — von Pikrinsäure durch Wasserstoff mittels Palladiumhydrosol 841.
 — von Quecksilberjodid-Jodkalium und Quecksilbercyanid durch Kreatinin 70.
 — von Salpetersäure bei der Platin- und Iridiumdarstellung von Döbereiner 855.
 — von Salpetersäure durch das Kupfer-Zinkpaar 523.
 — von Salpetersäure mittels Quecksilber in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure 807.
 — von Schwefel mittels heißem Platinasbest 827.
 — von Schwermetallsalzen (Ag, Au, Bi) durch Formaldehyd 41 42.
 — von Stickstoff beim Kjeldahlverfahren 327
 — von Stickstoff- und Stickstoffsauerstoffverbindungen mittels Osmium 846.
 — von Stickstoff- und Stickstoffsauerstoffverbindungen mittels Uran 846
 — von Stickstoff- und Stickstoffsauerstoffverbindungen mittels Uranlegierungen 846.
 — von Stickstoff- und Stickstoffsauerstoffverbindungen mittels Urannitrid 846
 — von Stilben mittels Palladium 538.
 — von Sublimat durch Ammoniumoxalat im Licht 552.
 — von Sublimat durch Wasserstoffperoxyd 470.
 — von Sublimat siehe auch Sublimatreduktion
 — von Sublimat zu Kalomel 582.
 — von Sublimat zu metallischem Quecksilber 582.
 — von Titansäure mittels Wasserstoff durch Platin 840.
 — von Ueber Titansäure durch Permanentbehandlung 514.
 — von ungesättigten Säuren mittels kolloidalem Platin 840.

Reduktion von Wasserstoffperoxyd durch schweflige Säure 481.
 Reduktionen bei Eisengegenwart 488 bis 498
 — durch Milchsücker siehe Milchsückerwirkung
 — in Gegenwart von Platinschwarz 840. 844.
 — katalytische, mittels Nickel 500 bis 511.
 — mittels Palladium 835—848.
 — von Metallverbindungen in Gegenwart von Hydroxylionen durch Traubenzucker 81. 58. 59. 65—90.
 Reduktionsbegünstigung durch Säuren und elektrische Leitfähigkeit 254
 Reduktionsbeschleunigung durch Eisen 492.
 Reduktionsgeschwindigkeit bei der Reduktion von Fehlingscher Lösung, Formulierungsversuch von Urech 84.
 — beim reinen und amalgamierten Zink 414.
 — bei Fehlingscher Lösung unter dem Einfluß von Trauben- oder Invertzucker sowie anderen Hauptbestandteilen 82.
 — der Salpetersäure, Beeinflussung durch Neutralsalze 414.
 — der Salpetersäure, Beeinflussung durch Temperaturerhöhung 414
 — der Salpetersäure, Beeinflussung durch verdünnte Säuren 414
 — durch Dextrose, Lävulose und Invertzucker bei der Methylenblauprobe 61. 287.
 — durch Dextrose, Lävulose und Invertzucker bei der Worm-Müllerschen Probe 78.
 — von Glykuronsäure und Glukose 78
 Reduktionsgeschwindigkeitabbeeinflussung durch beschleunigende und verzögernde Stoffe im Harn 580.
 Reduktionskatalysatoren 495
 Reduktionsmethode nach Sabatier-Senderens mittels Nickel 508. 509.
 Reduktionsmittel, Anwendung als Zusatz bei der Halogenbestimmung mittels der kalorimetrischen Bombe 864.
 Reduktionsmittelwirkung auf den Chromsaure-Oxalsäurekomplex 583.
 — auf die Löslichkeit des Ferroxyds in Mineralsäuren 588.
 Reduktions-Oxydationskatalyse des Palladiums 838
 Reduktions-Oxydationsprozesse 838. 839. 529—538
 Reduktions-Oxydationsreaktionen, gekoppelte 838. 839.
 Reduktionsproben des Traubenzuckers 57. 885. 585. 586.

- Reduktionsproben des Traubenzuckers, Beeinflussung durch Metalle im Harn 885.
- des Traubenzuckers, Einfluß der Harnkonzentration 57
 - des Traubenzuckers, Mehrdeutigkeit derselben 57
- Reduktionsprodukte als Erkennungsmittel der Einheitlichkeit von Substanzen 345
- Reduktionsrohr 508. 509.
- Reduktionsverhältnis, variables, von Trauben- und Fruchtzucker, Invertzucker, Maltose und Galaktose zu alkalischer Kupferlösung 82 83
- Reduktionsvermögen der Oxycellulose gegenüber dem Neßleischen Reagens 578. 580
- von Invertzucker und Traubenzucker gegenüber Zyanquecksilber- und Quecksilberjodidkaliumlösungen 69.
 - von Trauben-, Frucht-, Invertzucker, Galaktose und Maltose, Abhängigkeit von der Verdünnung der zuckerhaltigen Flüssigkeit und der Kupferlösung 82 83.
- Reduktionsversuche, katalytische, am Fyridin 506.
- Reduktionswirkung der Lävulose 61. 62. 78. 82—84. 237.
- der Raffinose 85.
- Reduktive Umwandlung siehe Umwandlung, reduktive.
- Reduktorausnutzung beim reinen und amalgamierten Zink 414
- Regeneration der Färbung der Protokatechusäure-Eisenreaktion durch Neutralisation 260.
- der Färbung des durch Phosphorsäure, Arsensäure, Jodsäure oder Oxalsäure entfärbten Rhodanat-Eisensalzgemisches durch Salzsäure 260
 - der Katalysatoren der Leuchtgasreinigung durch Ausglühen im Luftstrom 323.
 - des Kupferoxyds bei der Verbrennung im Sauerstoffstrom 379.
 - des Metalloxyds bei der Thoriumkatalyse der Diphenyloxydbildung 521.
 - des Palladiumoxyds bei seiner Wirkung auf Wasserstoff 829 880
 - vollständige, von Kobaltoxyden in Reaktion mit Hypochlorten 499. 500
 - von Jod bei der Jodkatalyse des Wasserstoffperoxyds 265 266.
 - von Kupfer bei der Kuprenbildung 411
 - von Kupferchlorür aus Kupferchlorid durch Berührung mit metallischem Kupfer bei der Sauerstoffabsorption durch salzsaure Kupferchlorürlösung 370
- Regeneration von Kupferphosphür bei der Sauerstoffübertragung auf Phosphor 409
- von Silberperoxyd bei der Sauerstoffübertragung 893. 894.
- Regenerationsfähigkeit, fehlende, der Induktoren 584
- Regenerierung des Sauer bei ihrer katalytischen Wirkung auf das Rosten des Eisens 252.
- Reguliergegesetz 271.
- Regulierung von Vergasung und Verbrennung bei der Schnellmethode von Dennstedt 268.
- Reichelsche Oranprobe 219.
- Reichelsche Reaktion 145.
- Reichelsche Kieselreaktion 284.
- Reihenfolge der Ionen für die Beeinflussung der Esterkatalyse 294.
- der Ionen für die Beeinflussung der Rohrauckerinversion 294.
 - der Ionen für die Dissoziationssteigerung schwacher Säuren 294.
 - der Ionen für die Erweißfällung 293.
 - der Ionen für die Herabsetzung der inneren Reibung von Salzlösungen 293.
 - der Ionen für die Löslichkeitbeeinflussung von H_2 , CO_2 , N_2O , H_2S , C_2H_5OH , $CH_3COOC_2H_5$, C_6H_5SCN siehe Ionenreihenfolge für die Löslichkeitbeeinflussung.
 - der Metalle nach ihren Sikkativeigenschaften 429.
 - der Oele nach ihrem Sauerstoffabsorptionsvermögen als Maß der Trockenfähigkeit 433.
 - der Oele nach ihrer Gewichtszunahme (Trockenfähigkeit) 431
 - der Tiane nach ihrer Gewichtszunahme (Trockenfähigkeit) 431. 432.
 - des Blausäure- und Wasserstoffperoxydzusatzes, Einfluß derselben auf die Bräunung des Blutes 546.
 - des Zusatzes, Einfluß derselben bei der potenzierten Wirkung von Ferrosulfat und Kupfersulfat auf die Wasserstoffperoxyd-Jodkalium- und Jodzinkreaktion 419.
- Reinhardt'sche Titerstellung der Permanganatlösung 452. 453. 454
- Reinheitsprüfung der Oele und Fette durch katalytische Hydrierung 343.
- des Terpentins durch katalytische Hydrierung 344
- Reinigung des Leuchtgases mittels Eisenoxyd 485.
- des Leuchtgases von Schwefelkohlen-

- stoff mittels Platin, Palladium, Iridium, Rhodium und Ruthenium 328.
- Reinigungsapparate für den Wasserstoff bei der katalytischen Hydrierung 508.
- Reinecke Probe 258.
- Reoxydation des Bariumchromats 525 526
- Resazetin 243.
- Reservestoffe 104 171 176
- Resorzin-Aldehydreaktion 228. 229. 566. 567 (siehe ferner Kreissche Reaktion).
- Resorzin-Ameisensäurereaktion 568.
- Resorzinanwendung bei dem Rohrzuckernachweis 242. 243.
- bei der Kreisschen Reaktion 228. 229 566. 567. 579.
- bei der Selwanowschen Reaktion 143 bis 145. 241.
- für die Ausführung der Bellierschen Reaktion 571.
- Resorzin-Furfurolreaktion 230. 231.
- Resorzin-Invertzuckerreaktion siehe Fiesche Reaktion.
- Resorzin-Ligninreaktion 567.
- Resorzinnachweis 230.
- Resorzin- ω -Oxymethyl-Furfurolreaktion 231 238—243.
- Resorzin-Rohrzuckerreaktion 242. 243.
- Resorzin-Saccharinreaktion 572.
- Resorzinsalzsäure zum Inulinnachweis 177.
- Resorzin-Salzsäure reagiert für die Ausführung der Fieschen Reaktion 238 239
- für die Ausführung der Selwanowschen Reaktion 243. 244.
- Resorzin, Vorzüge gegenüber dem Phloroglucin bei der Verdorbenheitsreaktion von Kreis 579.
- Resorzinwirkung auf die Bromsäure-Jodwasserstoffreaktion 553
- auf die Oxalsäureoxydation 558.
- Resultat, negatives, bei gleichzeitiger Wirkung von Hämoglobin und Ferrosalzen auf die Guajak tinktur 476. 477.
- positives, bei gleichzeitiger Wirkung von Hämoglobin und Ferrosalzen auf die Guajak tinktur 476 477
- Resultatverbessernde Faktoren bei der Manganbestimmung durch Permanganatfärbung 461—463.
- Reversibilität der Azetamidhydrolyse 181
- der Glykogen Traubenzuckerreaktion 173. 173 200.
- der Maltosespaltung 59.
- Reversible Spaltung siehe Spaltung, reversible.
- Reversion von Zucker zu höheren Kohlenhydraten 161. 164. 200
- Reversionsdextrine 164 200
- Revertierende Enzyme 200.
- Rhamnose als Bestandteil von Glukosiden 179 180.
- Rhamnoseberechnung aus dem Methylfurfurolphlorogluzid 217.
- Rhamnosebestimmung 217
- Rhamnose-Cholesterinreaktion 225.
- Rhamnosennachweis 221. 222
- Rhamnose-Phytostaninreaktion 225.
- Rhamnoseumwandlung in Methylfurfurol 217. 221.
- Rhinanthin 181
- Rhinanthinspaltung 181.
- Rhinanthogen 181
- Rhodanat α -Naphtolreaktion 231.
- Rhodanatnachweis 231.
- Rhodanchlorzinkkondensationen 525
- Rhodaneisenbildung als Ursache der Guajakbläuung von Rhodankalium 477
- Rhodaneisenreaktion 231. 260 566.
- für den Blausäurenachweis 403.
- Hemmung derselben durch die Chloride und Nitrats der alkalischen Erden 309.
- Rhodaneisenwirkung auf die Wasserstoffperoxyd Chinhydronreaktion 477.
- auf die Wasserstoffperoxyd-Hydrochinonreaktion 477.
- Rhodankaliumbildung bei der Prüfung von schwefelhaltigen organischen Substanzen auf einen Stickstoffgehalt 468
- Rhodankaliumzeilegung bei der Prüfung von schwefelhaltigen organischen Substanzen auf einen Stickstoffgehalt 468.
- Rhodankalziumfällung des Eiweiß in Gegenwart von Neutralsalzen 292.
- Rhodankupfermethode von Bang zur quantitativen Zuckerbestimmung 76 77
- Rhodanwirkung auf Guajak tinktur 474. 477
- Rhodeose als Bestandteil von Glukosiden 180.
- Rhodeoseberechnung aus dem Methylfurfurolphlorogluzid 217
- Rhodeosebestimmung 217.
- Rhodiumabscheidung aus Rhodiumsalzen durch Zink 253
- Rhodiumnachweis durch Aufströmen von Wasserstoff 324
- Rhodiumwirkung auf Leuchtgas 328.
- Riegelsche Formaldehydprobe 41
- Ringer-Lockesche Lösung 294
- Ringspaltung beim Trimethylen mittels Nickel 504
- Ringsystem, hydroaromatisches 225 503. 504.
- Ringsysteme, hydroaromatische, unterschiedliches Verhalten bei der katalytischen Reduktion 503. 504.
- Rizin-Antirizin 68.

Rizinsäure, katalytische 501.
 Rizinsäure 426.
 Roberts - Stoinikowsche Eiweißbestimmung 251. 252.
 Röntgenstrahlen 582
 Rohfaserbestimmung siehe Zellulosebestimmung.
 Rohnaphthacharakterisierung durch die Formolbildung 560.
 Rohrzuckeranwendung zum Nachweis von Skatol und Indol 235.
 Rohrzuckerbestimmung siehe auch Bestimmung von Rohrzucker.
 — in kondensierter Milch 52.
 — in verschiedenen Materialien siehe Bestimmung von Rohrzucker
 Rohrzuckergehalt von Honig 153—158.
 Rohrzuckerinversion 32. 34. 40. 41. 53. 54. 55. 69. 78. 80. 102. 104—129. 132 bis 144. 146—149. 152—158. 164. 169. 196. 230. 239. 248. 261. 263. 278. 279. 282. 283. 285—287. 290. 294. 296. 303.
 — bei der Stärkebestimmung 164. 169.
 — mit Äpfelsäure 139.
 — mit Essigsäure 139. 152.
 — mit Glycerin 166.
 — mit Merkurinitrat 141.
 — mit Oxalsäure 138. 139.
 — mit Salpetersäure 279.
 — mit Salzsäure und Buttersäure 261.
 — mit Salzsäure (Zollvorschrift) 140. 141. 239. 243. 279 (siehe ferner Inversionsvorschriften).
 — mit saurem Kaliumtartrat 139.
 — mit Schwefelsäure 248. 279.
 — mit Weinsäure 139.
 — mit Zitronensäure 139. 140. 143.
 Rohrzuckernachweis 142—145. 227. 230. 281. 282. 286. 242. 248.
 — in Milch 243.
 — in Milchsucker 286.
 — nach Rothenfuß 53—55. 142. 143.
 — neben anderen Zuckern 242. 248.
 Rohrzucker-oxydation durch kolloidales Silber 894.
 Rohrzucker-Phosphatkomplex 813.
 Rohrzuckerumwandlung in ein Furfurol-derivat 225. 226. 227. 229. 230. 242 bis 247.
 — Anwendung für den Gallensäurenachweis 225. 244.
 — Anwendung für den Kodenachweis 230.
 — Anwendung für den Morphinachweis 230.
 — Anwendung für den Narkotinachweis 229. 244. 245.
 — Anwendung für den Resorzin-, Phlorogluzin-, Thymol- und α -Naphtholnachweis 230.

Rohrzuckerumwandlung, Anwendung für den Rohrzuckernachweis 242. 243.
 — Anwendung für den Sesamölnachweis 226. 227. 246. 247.
 — Anwendung für den Tyrosinnachweis 244. 245.
 — Anwendung für den Veratrinnachweis 229. 245.
 Rohrzuckerwirkung auf die Salpetersäurereduktion durch Quecksilber 307.
 Roselegierung, Anwendung als Metallbad 214.
 Rosenthalersche Reaktion auf atherische Öle 562.
 — Reaktion auf Kampfer 562.
 Rosenthalersche Reagens 562. 569.
 Rosenthalersche Zuckerbestimmung 89. 90.
 Rosenthaler-Türksche Reaktionen 574.
 Rosmarinöl 570.
 Rosolsäure als Indikator 209.
 Rosolsäurebildung aus Phenolalkali 46. 47.
 Rosten des Eisens 252. 388. 528.
 — des Eisens, Beschleunigung durch Platin 583.
 Rostgeschwindigkeit des Eisens 528.
 Rotationsrückgang der Fruktose und anderer Zuckerarten 31—33.
 — der Glukose 31—33.
 — des Hyosyamins 34.
 — des Milchsuckers, Abhängigkeit von der Hydroxylionenkonzentration 31.
 — des Milchsuckers, Abhängigkeit von der Wasserstoffionenkonzentration 31.
 Rotationsverminderung der Raffinose 281.
 Roteisensteine 458.
 Rotes Blutlangensalz siehe Blutaugensalz, rotes.
 Rothemachung 854.
 Rothenfußers Diphenylaminocessigsäuresäure 54.
 — Rohrzuckernachweis 53—55. 142. 143. 230.
 Rubner-Schmidtsche Probe 66.
 Rückbildung der Kohlensäure durch Reaktion von Kohlenoxyd mit Schwefel und Wasser in der Verbrennungsröhre 381.
 Rückgang der Jodzähl bei der katalytischen Hydrierung von Ölen und Fetten mittels Palladiumsol 343.
 Rückoxydation der Chromsäure bei der Wasserstoffperoxydkatalyse 515.
 — der Mangansalze als Fehlerquelle bei der Uebermangansäuretitration mittels arseniger Säure 391. 392.
 — von reduziertem Permanganat durch den Luftsauerstoff 463.
 — von reduziertem Permanganat durch

den Luftsauerstoff, Einfluß auf die Resultate der Manganbestimmung 463
 Reduktion des Bisulfithüberschusses bei der Jolleschen Furfurolbestimmung 216
 — mit Kalttemperamangan bei der Bestimmung des Sauerstoffs in Persulfaten nach Kempf 394
 Rutheniumwirkung auf Leuchtgas 323.
 Sabatier-Senderenssche Methode der katalytischen Hydrierung 500—511.
 Sabatier-Senderenssches Verfahren der Herstellung von Petroleum 502
 — Verfahren der Herstellung von Petroleumbestandteilen 502 508.
 Sabinenreduktion mittels Platin und Wasserstoff 345.
 Saccharifikationsvorschriften für die Glykogenbestimmung 171—176.
 — für die Stärkebestimmung 150—170. 222
 Saccharifizierende Fermente 2 102. 145. 150 161. 161. 165. 167. 170—172.
 Saccharimetrische Beobachtungen, Beeinflussung durch Salze usw 280.
 Saccharin-Resorcinreaktion 572.
 Saccharinsäurebildung aus Zucker 56.
 Saccharinverbrennung in der kalorimetrischen Bombe 364
 Saccharomyces Pombe 151
 Saccharosebestimmung siehe Rohrzuckerbestimmung.
 Sachssches Reagens 68. 69. 82
 Safraninreduktion 60
 Salginbildung aus Salzin 279
 Salzinsspaltung durch Säuren 270
 Salzyaldehyd, Konstitutionsformel 561
 Salzyalatnachweis 557
 Salzylsäure, Anwendung bei der Stärkeverzuckerung 162 164. 165.
 Salzylsäure-Eisenchloridreaktion 297.
 Salzylsäure-Formaldehydreaktion 557.
 Salzylsäuremethyletherbildung 207
 Salzylsäurenachweis 207 557. 562
 — durch Esterifizierung 207.
 Salzylsäurereaktion von Schulz 94.
 Salpeterbestimmung siehe Nitratbestimmung und Bestimmung von Nitraten.
 Salpeternachweis 489 (siehe auch Nitratnachweis).
 Salpetersäure als Katalysator 286. 287 (siehe ferner Salpetersäurewirkung).
 — Anteil des undissoziierten Moleküls an der Katalysatorwirkung 286.
 — Anteil des Wasserstoffions an der Katalysatorwirkung 286.
 — Steigerung der Oxydationswirkung durch Chloride 312.
 Salpetersäurebezeichnung aus der beim

Verfahren nach Beckurts gefundenen Platensalmiakmenge 490.
 Salpetersäurebestimmung 91. 307. 383. 522.
 — durch das Kupfer-Zinkpaar 522.
 — in Beizen 91.
 — siehe auch Bestimmung von Nitraten und Vorschrift von Williams.
 — von Ullach 383
 Salpetersäurebildung durch die Einwirkung von Hypobromit auf Stickstoff 590.
 Salpetersäuredissoziation, Beeinflussung durch Nitrate 287.
 Salpetersäureeintritt in das Diazoessigester-molekül 310.
 Salpetersäureeinwirkungsarten auf Platin-Silberlegierungen 387
 Salpetersäurekatalyse der Rohrzuckerinversion 279
 — des Aethylazetats 279.
 Salpetersäure-Kodemreaktion 482
 Salpetersäurenachweis 261. 572. 578.
 — mit Brazin neben salpetriger Säure 261.
 Salpetersäureoxydation organischer Substanz, Beeinflussung durch Manganchlorid 466.
 Salpetersäureproben zur Unterscheidung des Phenazetins von Antifebrin und Antipyrin 191
 Salpetersäure-Quecksilberwirkung auf fettes Oel 421—423.
 Salpetersäurereduktion bei der Platin- und Iridumchloridherstellung von Döbereiner 355.
 — durch das Kupfer-Zinkpaar 522.
 — katalytische, mittels Nickel 508
 — zu Ammoniak 490
 Salpetersäurewirkung auf das Kolchizin-Quecksilberjodid-Jodkaliumgemisch 259
 — auf die Adamkiewiczische Eiweißreaktion 564
 — auf die Dulzin-Phenolreaktion 572.
 — auf die Permanganatreduktion durch Zink 492.
 — auf die Reaktionen von Oelen mit Phenolen 571.
 — auf die Reaktion von Thiophen mit Thallinbase 571
 — auf Eiweiß 251
 — auf Ester, Beeinflussung durch Chloride 287.
 — auf Ester, Beeinflussung durch Nitrate 287.
 — auf Gallenfarbstoff 250.
 — auf Guajak tinktur 474.
 — auf Jodkaliumstärke 250
 — auf Jodkaliumstärke in Gegenwart von Zink oder Kadmium 250

Salpetrige Säure, Bedeutung derselben für die Massenische Reaktion 423.

— Säure, Bedeutung derselben für die Millonsche Reaktion 423

— Säure, Bedeutung derselben für die Pevnassische Pyramidenreaktion 423.

— Säure, Nachweis mit Bruzin 281.

Salpetrigsäurebestimmung siehe Nitritbestimmung.

Salpetrigsäure-*o*-Naphtylaminreaktion 298.

Salpetrigsäureesterreduktion, katalytische, mittels Nickel 508.

Salpetrigsäurenachweis mit Metaphenylendiamin 414.

Salpetrigsäureoxydation durch Ozon 348.

Salpetrigsäurereduktion, katalytische 511

Salpetrigsäurewirkung auf die Löslichkeit von Quecksilber und Kupfer in Salpetersäure 473

— auf Guajakaktinor 474.

— auf Indigweiß 481.

Salzbildung des Mangansuperoxyds mit Manganoxydul als Ursache der unvollständigen Manganoxydation 457.

— des Mangansuperoxyds mit Manganoxydul als Ursache der unvollständigen Manganoxydation, Verhinderung derselben durch Zinkoxyd 457

Salze, reaktionsfremde, Einwirkung auf Säuren 812.

Salzsäure als Katalysator 286. 287 (siehe ferner Salzsäurewirkung).

— als Katalysator, Anteil der undissoziierten Moleküle an der Katalysatorwirkung 288.

— als Katalysator, Anteil der Wasserstoffionen an der Katalysatorwirkung 286 (siehe ferner Wasserstoffionwirkung).

— Anwendung bei der Nitratbestimmung 490

Salzsäurebildung bei der Verbrennung chlorhaltiger Stoffe 860.

Salzsäurebindungsvermögen der Albumosen und Peptone 127. 128.

— der Amidogruppe, Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit 206.

Salzsäureeintritt in das Diazoessigester-molekül 310

Salzsäureextraktion störender Farbstoffe bei der Baudouinschen Reaktion 246

Salzsäure-Kaliumbichromatreaktion 587.

Salzsäuremitoxydation siehe Permanganat-Salzsäurereaktion und Permanganatmehrerbrauch

Salzsäure-Nitratreaktion 486.

Salzsäure-Nitritreagens 558 559 562.

Salzsäureoxydation durch Permanganat 450—452 454—456 528.

Salzsäure-Permanganatreaktion als Ursache des Permanganatmehrerbrauchs bei der Ferrosalznitration in salzsaurer Lösung nach Margueritte 450. 455.

— als Ursache des Permanganatmehrerbrauchs bei der Uranoxydulsalznitration in salzsaurer Lösung nach Belouhoubek 455. 456.

— als Ursache des Permanganatmehrerbrauchs bei der Zinnitration in salzsaurer Lösung 456.

— induzierte 450. 451. 452 454—456.

Salzsäure-Schwefelsäurewirkung auf Morpholin 578

Salzsäurewirkung auf alte Sesamöle siehe Bishopische Reaktion

— auf Äthylazetat 279.

— auf Anilin und Anilinsazetat mit Furfural 248.

— auf Antifebrin 189—192.

— auf Asparagin 182

— auf Azetamid 181.

— auf das Kolchisin-Quecksilberjodid-jodkaliumgemisch 259

— auf die Aldehyd-Pyrrolkörperreaktionen 249. 565.

— auf die Ammoniumphosphormolybdatfällung 258

— auf die Arsenabscheidung durch Kupfer 258.

— auf die Azeton-Hydroxylaminreaktion 261.

— auf die Azeton-Phenylhydrazinreaktion 261.

— auf die Chromogenabspaltung in der Milch 557. 558.

— auf die fraktionierte Verbrennung mittels Palladium 380.

— auf die Haltbarkeit der v. Hübischen Lösung 425.

— auf die Kaliumferrozyanid-Titan-säurereaktion 259.

— auf die Kurkumaprobe der Borsäure 309.

— auf die Löslichkeit der Chloride 313.

— auf die Lutidin-Phenylhydrazinreaktion 261

— auf die Magensaftprüfung 562.

— auf die Manganosalz-Wasserstoffperoxydreaktion 471

— auf die Platinabscheidung durch Aluminium 253.

— auf die Quecksilberabscheidung durch Kupfer 258.

— auf die Reduktion von Bleiverbindungen durch Zink oder Kadmium 253 254.

— auf die Reduktion von Chlorsilber durch Kadmium 254.

— auf die Rhodan-Eisenreaktion 260.

Salzsäurewirkung auf die Rhodan-Eisenreaktion in Gegenwart von Natriumacetat 260.

- auf die Umlagerung des Azetichloranilids in p-Chloracetanilid 288.
- auf Eiweißkörper 181 183. 234.
- auf Formaldehyd und ein Chromogen 555—558.
- auf Furfural 246. 247. 248.
- auf Futtermittel 181 183 184. 222.
- auf Glutamin 182
- auf Harn 287
- auf Harnstoff 248.
- auf Hippursäure 186—188
- auf Indikan 192—194.
- auf Menhadenhan 578
- auf Methylazetat 256. 279.
- auf Milch 287.
- auf Nuchsäure 258.
- auf α -Oxymethylfurfural 239—243.
- auf Pentosen, Methylpentosen, Pentosane, Glukose siehe Säurewirkung.
- auf Phasenolunatin 408.
- auf Phenazetin 189—192.
- auf Rohrzucker 279.
- auf Sesamöl 227. 246. 247.
- auf Tellur 258.
- auf Veratrin 573
- auf Zucker 226. 229. 231. 285. 288. 299 243.

Salzwirkung, allgemeine 281. 282.

- auf das Gruber-Durham-Vidalsche Agglutinationsphänomen 800. 801.
- auf die Alkaptonreaktion des Harns 809.
- auf die Bisulfittitration des Furfurals 216.
- auf die Fällung von Gallussäure, Pyrogallol und Tannin durch Jodlösung 298
- auf die Jod-Stärkereaktion 268.
- auf die Kadmiumsulfidfällung 800.
- auf die Trypsinverdauung 811.
- auf die Zersetzung der unterjodigen Säure 269.
- auf die Zuckerverbrennung 488.
- auf die saccharimetrische Beobachtungen 280.
- spezifische 281. 282.

Sandmeyerische Reaktionen 412. 413.

Sandzusatz bei der Kohlenstoffbestimmung im Eisen durch direkte Verbrennung im Sauerstoffstrom 484

Santonin 49. 245

Santonin-Eisenchloridreaktion 482.

Santonin-Furfuralreaktion 245.

Santoninnachweis 49. 245.

Saponinnachweis 285.

— mikrochemischer 285.

Saponinspaltung durch Säuren 179.

Sarnströmeches Verfahren 498.

Sauerscher Apparat zur Schwefelbestimmung in Koke 352.

Sauerstoff, aktiver 332. 333. 514. 529. 578. 579. 588

— aktiver, bei gebleichter Leinwand und Baumwolle 579.

— aktiver, Bildung bei der Aetheroxydation 578

— aktiver, Bildung bei der Persulfat-Zellulosereaktion 578. 579.

— aktiver, Bildung bei der Phosphor-oxydation 578

— aktiver, Bildung beim Zerfall des Chromsäure-Oxalsäurekomplexes 588.

— aktivierter, Einwirkung auf Methan 382. 388.

— erregter siehe Sauerstoff, aktiver.

Sauerstoffabsorption der alkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd 50.

— der Oele 14.

— des alkalischen Pyrogallols 50. 420.

— des Kolophoniums 484.

— des Kolophoniums, Beeinflussung durch Sikkative 484.

— durch Kupferchloridlösungen 93. 870.

— durch Phosphor 588—540.

— mittels Pyrogallol, Beschleunigung durch Sublimat 420

Sauerstoffabsorptionsvermögen der Oele als Maß ihrer Trockenkraft 483. 484.

— der Oele, Bestimmung desselben mit Chamäleonlösung 489.

— des Phosphors 540

Sauerstoffspaltung aus Verbindungen, die über disponiblen Sauerstoff verfügen und Uebertragung desselben durch Metalle der Platingruppe 389

— durch Kaliumpermanganatbehandlung der Uebersäure in schwefelsaurer Lösung 514

Sauerstoffspaltungen mittels Eisen 486

Sauerstoffaddition an Hypojodit im Entstehungszustand 275.

Sauerstoffaktivierungstheorie von Hoppe-Seyler 389.

Sauerstoffanlagerung an die Doppelbindungen der Oelsäure als Ursache der Oeltrocknung 429.

Sauerstoffbäderherstellung mit Katalysatoren 285.

Sauerstoffbedürfnis des metallischen Silbers 395. 396.

— des metallischen Silbers, Zusammenhang mit dem Spaltungsvermögen 395. 396.

Sauerstoffbestimmung 93. 889. 393. 394. 578.

— in Gasgemischen durch mit Ammoniak benetztes Kupfer 98.

Sauerstoffbestimmung in Persulfaten 889.
898. 894.
— quantitative, in Persulfaten durch die Oxalsäureoxydation mittels des Persulfat-Silbersalzgemisches 898. 894.
Sauerstoffbildung über Chlor als Zwischenprodukt 278.
Sauerstoffbildungsgeschwindigkeit 262.
Sauerstoffdarstellung durch Erhitzen von Kaliumpermanganat 869.
Sauerstoffentwicklung aus Kaliumchlorat 487.
— aus Wasserstoffperoxyd 97. 98. 262. 268. 266.
— aus Wasserstoffperoxyd durch ammoniakalische Kupfersalzlösung 97. 98.
Sauerstoffentwicklungsgeschwindigkeit 262. 263. 499.
— aus Chlorkalklösungen 499.
Sauerstoffenzug, Wirkung auf die Zelle 581.
Sauerstoffgasentwicklung, katalytische, als Indikator auf überschüssiges kolloidales Mangandioxyd 468.
Sauerstofflöslichkeit in der Plasmahaut 581.
Sauerstoff Oxalsäurereaktion 552. 553.
Sauerstoffoxonisierung durch Kobalt 495 bis 499.
Sauerstoffpermeierungsvermögen 581.
Sauerstoffpolarisation 580.
Sauerstoffreinigung durch glühendes Platin 828.
Sauerstoffübersättigung 262.
Sauerstoffüberträger 856. 865.
Sauerstoffübertragung 9. 51. 98—95. 98. 99. 101. 329. 347. 357. 379. 589—894. 897—410. 420—428. 428—467. 473 bis 486. 495—499. 518. 514. 528.
— bei der Atmung 478.
— durch Alkali 51.
— durch Blei 428—485.
— durch das Magnesiumion 528.
— durch Eisen 478—486.
— durch Hämoglobin 478.
— durch Kobalt 495—499.
— durch Kupfer 397—410.
— durch Kupfer, Anwendung zur Prüfung der Oele 410.
— durch Kupferoxydammoniak 98—95. 98. 99. 101.
— durch Kupferphosphor 409.
— durch Mangan 496—497.
— durch Metallammoniaklösungen siehe Metallammoniaklösungen.
— durch Platin und Palladium 347. 357. 379 (siehe ferner unter Platinwirkung und Oxydationen).
— durch Quecksilber und seine Salze 420—428.

Sauerstoffübertragung durch Silber 889 bis 894. 897.
— mittels Kupferoxyd 379.
— mittels Nickel 519. 514.
— von Palladiumoxydul auf Wasserstoff 329.
Sauerstoffverarmung der Zellen infolge Narkotikawirkung 581.
Sauerstoffverbrennungspipette 539. 540.
Sauerstoffwirkung auf das Leuchten (Oxydation) des Phosphors 588.
— auf die Sublimat-Ammoniumoxalatreaktion im Licht 552. 553.
— auf Metall in Gegenwart von Säuren 252.
Sauerstoffzahl, scheinbare 430—438. 485.
— scheinbare, als Kriterium für die Reinheit eines Oels 430—438.
— wahre 481. 488. 495.
Sauerstoffzahlbestimmung 430—485.
— indirekte, aus der Jodzahl 485.
Sauerstoffzahlherabsetzung durch Verscheiden des Leinöls mit anderen Oelen 434.
Sauerstoffaufhöhung, doppelte, beim Denstedtverfahren 382. 368. 369.
Säureanhydridkoeffizient 183.
Säureanhydrid-Alkoholreaktion 205. 208.
Säureanhydridbildung mittels Thoriumoxyd 520.
Säureanhydridspaltung mittels Zink 522.
Säureanfluß der Proteine 183. 184.
Säurebestimmung im Honig 242.
— jodometrische 266.
Säurebestimmungen im Wein und in Fruchtäften 116.
Säurebildung nach erfolgter Umlagerung von Glukose in Fruktose 144.
Säuredissoziation der unterhalogenigen Säuren 271. 272.
Säureweiß 293.
Säureempfindlichkeit der Fruktose 286. 287. 288. 243.
Säurekatalyse des Diazoessigesters 288 bis 286.
Säurelöslichkeit des Schwefelbleis, Begünstigung derselben durch Chlorkalium 306.
— des Schwefelzinks, des Kalziumoxalats, des Zinkoxalats, Begünstigung durch Neutralsalze 287.
Säuremolekül, undissoziiertes, Einwirkung auf die Diazoessigesterzerersetzung 283.
— undissoziiertes, Einwirkung auf die Esterifikation mit Äthylalkohol 283.
— undissoziiertes, Einwirkung auf die Rohrzuckerinversion 283.
— undissoziiertes, Einwirkung auf die Umlagerung des Äzetylchloranilids 288.

Säurenachweis mit Kolchizin 574.
 Säure-Neutritalsalzkomplex 288.
 Säuren, organische, Anwendung zur Kom-
 plexbildung mit Eisen bei der Schwefel-
 säurebestimmung in Gegenwart von
 Eisen 528.
 — ungesättigte, der Linolsäurereihe als
 Spaltprodukte von Phosphatiden 196
 Säurespaltung der Saponine 235.
 — des Digitalins 179. 226 235
 — des Solanins 222.
 — durch Lipide siehe Säurewirkung
 auf hochmolekulare Ester und Lipid-
 spaltung durch Säuren.
 — katalytische, der Azetylglukonsäure
 284.
 Säurewirkung auf alte Sesamöle 227 bis
 229.
 — auf Amide 181—188
 — auf Amide, Theorie derselben 181.
 — auf Andromedotoxin 179
 — auf Apostropin 197.
 — auf Arbutin 179.
 — auf Buchenholzgummi 180.
 — auf Colchicin 198.
 — auf Colchicin 197. 198. 249.
 — auf Convolvulin 180.
 — auf Eiweiß 183. 184. 226. 233 234.
 — auf Euxanthinsäure 180
 — auf Diastase 184.
 — auf Digitalin 179. 226.
 — auf Digitonin 179.
 — auf Digitoxin 198.
 — auf Fehlingsche Lösung 81
 — auf Furfurolreaktionen 244—249.
 — auf gepaarte Glykuronsäure 73.
 — auf Glukoside siehe Glukosidspal-
 tung durch Säuren und Wasserstoff-
 ionenwirkung auf Glukoside.
 — auf Glykogen siehe Glykogenspalt-
 tung durch Säuren.
 — auf Glykoseure 173.
 — auf Glykuronsäure 222—224. 237.
 — auf Harn 193.
 — auf Hexosen 54 55. 200. 226. 231
 bis 233. 236—243
 — auf hochmolekulare Ester 196—198
 — auf Inulin 176.
 — auf Invertase 187.
 — auf Kirschgummi 180.
 — auf Kondensationen 38. 198—249.
 — auf Metalle 6.
 — auf Oxalsäure 258.
 — auf Pentosen 212. 214. 215. 217.
 218
 — auf Quercitrin 180
 — auf Reduktionsprozesse 252—254
 — auf Rhinanthin 181
 — auf Rohrzucker siehe Rohrzucker-
 inversion.

Säurewirkung auf Saponine 179.
 — auf Seetang 180.
 — auf Solanin 179. 222
 — auf Wasserstoffperoxyd 258.
 — auf Weizenstroh 180
 — auf das Leberferment siehe Wasser-
 stoffionwirkung
 — auf das Rosten des Eisens 252.
 — auf die Alkoholfällung des Glykogens
 175.
 — auf die alkoholische Gärung 254.
 — auf die Arsenabscheidung durch Kup-
 fer 258
 — auf die Benzidin- und Tolidinnox-
 ydation 260 261.
 — auf die Bleiabscheidung durch Zink
 oder Kadmium 253 254.
 — auf die Eisensulfatkatalyse der Was-
 serstoffperoxyd-Jodkammerreaktion
 258.
 — auf die Eisweißfällung bei der Heller-
 schen Probe 251.
 — auf die Eiweißfällung bei der Koch-
 probe 251.
 — auf die Fällung des Zinns durch
 Eisen 585
 — auf die Gallussäure-Ferrosulfatreak-
 tion 575
 — auf die Goldpurpurbildung 258.
 — auf die Indoxyl-Isatinreaktion (Indig-
 rotbildung) 194.
 — auf die Iridiumtetrachloridreduktion
 257.
 — auf die Kupferabscheidung durch Ei-
 sen 252. 253.
 — auf die Löslichkeit des Goldes durch
 Ferhaloide, Peroxyde und andere Stoffe
 251.
 — auf die Metazinnsäurefällung 258.
 — auf die Nitratreduktion 414
 — auf die Nitrobenzol-Kienölreaktion
 573
 — auf die oxydative Zersetzung von
 Zucker 55. 56 142.
 — auf die Platinabscheidung durch Alu-
 minium 258
 — auf die Quecksilberabscheidung durch
 Kupfer oder Zink 258.
 — auf die Razemisierung der Asparagin-
 säure 85
 — auf die Razemisierung der Mandel-
 säure 85.
 — auf die Razemisierung der Milch-
 säure 85
 — auf die Razemisierung der Weinsäure
 85
 — auf die Razemisierung des Leuzins
 85
 — auf die Reduktion der Antimonsäure
 276.

Säurewirkung auf die Reduktion der Arsensäure 276.
 — auf die Rhodiumabscheidung durch Zink 253
 — auf die Salzsäurepaltung 279.
 — auf die Schwefelsäure-Jodsaurereaktion 281.
 — auf die Silberabscheidung durch Cadmium 254.
 — auf die Wasserabscheidung aus Zucker (Farfärbung) 54. 55. 200. 212. 214. 215. 217. 218. 226—246.
 — auf die Wasseraufnahme durch Polysaccharide mehe Kohlenhydratspaltung und Wasserstoffionenwirkung auf Polysaccharide
 — auf die Wasserstoffperoxydzersetzung durch Jodionen 265
 — gegenüber Methylorange, Verstärkung durch Chloride 287
 — gegenüber Methylorange, Nichtverstärkung durch Sulfate 287.
 Saureszahl, titrimetrische 116.
 Schadesche Theorie der Sauerstoffübertragung von Quecksilbergewismen auf Guajak tinktur 380.
 — Verbrennungprobe 488. 484
 Schardingersche Reaktion 889. 897
 Schardingersches Milchezym 388. 389
 Scheiblerapparat, Anwendung zur Messung des entwickelten Sauerstoffs bei der gasvolumetrischen Wasserstoffperoxydbestimmung 350.
 Scheidung des Quecksilbers von Arsen und Antimon 427.
 — Beeinflussung durch die fällungseinduzierende Wirkung des Quecksilbers bei Zinngegenwart 427.
 Schellackharzalkuren 201
 Schiefertönwirkung auf die Bituminierung von Fettsäuren 502.
 Schiffchen, dreiteiliges, Anwendung bei der Schnellmethode von Dennstedt 367
 Schiffischer Harnstoffnachweis 247. 248.
 Schlagdenhauffensche Reaktion zur Unterscheidung von Alkaloiden und glykosidischen Bitterstoffen 100. 101.
 Schlagwetter 816. 819—828.
 — Bestimmung derselben 819—828.
 — Nachweis derselben 819—828.
 Schlagwetteranalysen mittels Palladiumschwarz 318.
 Schlemwirkung auf die Grünfärbung der Wasserstofflampe bei der Dumaschen Phosphorprobe 542.
 Schmidt-Rubnersche Probe 60
 Schmiedeberts Reagens auf Traubenzucker 75
 Schnellbestimmung von Mangan nach

Procter Smith siehe Manganbestimmung in Eisen und Stahl.
 Schnellmethode von Dennstedt 367 bis 369 (siehe auch Verfahren von Dennstedt)
 Schönbein-van Deensche Probe 473. 474. 476. 477.
 Schönbeins Nitritnachweis 250.
 Schönbeinsches Zyanwasserstoffreagens 545. 546.
 Schüttelvorrichtung bei dem Bredig-Waltonschen Apparat zur Jodionenbestimmung 262.
 Schulzeesche Wertigkeitsregel 290.
 Schutzkolloide 335. 337. 338. 463.
 Schutzwirkung der Stäbe gegenüber Jod in alkalischer Lösung 269.
 — von Elektrolyten auf die Jodstarkereaktion gegenüber Alkali 296.
 — von Jodiden auf die Jodstarkereaktion gegenüber Alkali 296.
 — von Säuren auf Oxalsäure 258.
 — von Säuren auf Wasserstoffperoxyd 258.
 — von Zucker auf Kupfer 488. 484
 — von Zucker auf Sulfidübung 484.
 Schwärzung der Bromsilberplatte durch Reaktionsstrahlung 532
 — der Bromsilberplatte durch Röntgenstrahlen 532
 — der Bromsilberplatte durch Strahlen radioaktiver Elemente 532.
 — von Palladiumchloridlösung bei unvollkommener Oxydation beim Dennstedtverfahren 369.
 Schwefelammonium 536. 548. 591. 592. 595.
 Schwefelammoniumfällung des Chromhydroxyds 592.
 Schwefelammoniumfällungen 591. 592. 595.
 Schwefelammoniumwirkung auf Blutkörperchen + Wasserstoffperoxyd 546
 Schwefelantimonbildung aus Antimonwasserstoff und Schwefel 551
 Schwefelantimonfällung 30
 Schwefel-Antimonwasserstoffreaktion 551.
 Schwefelbestimmung 324—328. 352 bis 354. 358—360. 364. 366. 371. 380. 495 bis 497. 527. 585
 — durch Verwendung von Bleisuperoxyd als Absorptionsmittel 366
 — in Leuchtgas mit Hilfe von Platin 324—328.
 — in Kohlen 352—354. 495—497.
 — in Koke 352. 354.
 — in organischen Körpern 358—360. 380.
 — in organischen Substanzen mittels Platin 358—360.

- Schwefelbestimmung in Pyriten nach dem Dennstedtverfahren 371.
- in Steinkohlen (Mineralkohlen) 352. 354.
 - mittels der kalometrischen Bombe 364.
 - nach Carins 364.
 - neben viel Eisen in Eisenerzen 527.
 - neben viel Eisen in Roheisen 527.
 - neben viel Eisen in Schwefelkiesen 527.
- Schwefelbleiblichkeit, Beeinflussung durch Chlorkalzium 305 306
- Schwefelbleiwirkung auf Alkalisulfid 486.
- Schwefelhaltige Stoffe als Palladiumgifte 342.
- Schwefelkohlenstoff im Leuchtgas, Ueberführung in Schwefelwasserstoff unter dem Einfluß des Platinasbests 327.
- Schwefelkohlenstoffbestimmung im Leuchtgas 327.
- Schwefelkohlenstoffextraktion 586.
- Schwefelkohlenstoffnachweis im Leuchtgas 328 401.
- Schwefeloxydation durch Sauerstoff und nitrose Dämpfe in Gegenwart von glühendem Platin 359.
- im Leuchtgas durch Natriumhypobromit 326
- Schwefelreduktion mittels heißem Platinasbest 327
- Schwefelsäure, Anwendung als Lösungsmittel für Metadiamidenol beim Nitrachweis von Gieß 297.
- Anwendung bei der Bestimmung des Gesamtstickstoffs in Düngemitteln durch Zink-Eisenreduktion 492
 - arsensaurehaltige, Anwendung zum Nachweis von Opiumalkaloiden 574
 - gepaarte 189 192 193.
 - konzentrierte, Anwendung bei der Adamkiewiczischen Reaktion 298 563 bis 565.
 - konzentrierte, Anwendung bei der Kohlenstoffbestimmung im Eisen 499.
 - rauchende, Anwendung zur Absorption ungesättigter Kohlenwasserstoffe 342. 343.
 - rauchende, Anwendung zur Eliminierung hemmender Gase der Phosphoroxydation 539.
 - titrierte, Anwendung bei der Nitratbestimmung 490.
- Schwefelsäureabsorption beim Dennstedtverfahren 366. 367.
- durch Kalilauge oder Kaliumkarbonat bei der Knublauchschen Schwefelbestimmung im Leuchtgas 325. 326.
 - durch Kaliumkarbonat bei der Tieftrunkschen Modifikation der Valentinschen Schwefelbestimmungsmethode im Leuchtgas 325
- Schwefelsäureabsorption durch Natronlauge bei der Valentinschen Schwefelbestimmung im Leuchtgas 324.
- durch Soda 371.
- Schwefelsäureanwendung bei der Digitalin-Eisenchloridreaktion 482.
- bei der Kodon-Eisenchloridreaktion 482
 - bei der Santonin-Eisenchloridreaktion 482.
 - beim Dennstedtverfahren 367.
 - für den Cholesternnachweis 225
 - für den Digitalinnachweis 226. 482.
 - für den Eiweißnachweis 233 234 298 563—565.
 - für den Furfurolnachweis 243.
 - für den Gallensäurenachweis 225. 244
 - für den Kodeinnachweis 230 482.
 - für den Morphinachweis 280.
 - für den α -Naphtolnachweis 280.
 - für den Narkotinnachweis 229.
 - für den Pentosenachweis von Neumann 220.
 - für den Phlorogluzinnachweis 230
 - für den Pikrotoxinnachweis 245
 - für den Piperinnachweis 245
 - für den Resorcinachweis 230
 - für den Rhodanatnachweis 281.
 - für den Rohrzuckernachweis in Milchsäure 286.
 - für den Santoninnachweis 245. 482.
 - für den Saponinnachweis 235. 245
 - für den Skatolnachweis 482.
 - für den Thymolnachweis 280.
 - für den Traubenzuckernachweis 232 288.
 - für den Tyrosinnachweis 245. 246.
 - für den Veratrinachweis 229. 245
 - für die Unterscheidung von Fruktose, Rohrzucker und Invertzucker von Laktose 286.
 - zur Bariumfällung 526.
- Schwefelsäurebestimmung als Bariumsulfat 364. 371
- Anwendung bei dem Brunckschen Verfahren der Schwefelbestimmung in Kohle 496
 - in Gegenwart von Eisen 526. 527.
 - mit Benzidinchlorid 371
- Schwefelsäurebildung aus dem Schwefel im Leuchtgas unter dem Einfluß von Platin 324—328.
- aus Schwefelkohlenstoff mittels Kupfer als Katalysator 401
 - bei der Leuchtgasverbrennung 328.
- Schwefelsäure-Chromsäuregemisch siehe Chromsäure-Schwefelsäuregemisch.

- Schwefelsäureeintritt in das Diazoesigester-molekül 810.
 Schwefelsäurefällung beim Dennstedt-verfahren 867.
 — des Bleis 587 594
 — des Kaliums 587
 — mittels Bariumchlorid 964. 871
 Schwefelsäure-Maisdreaktion 576
 Schwefelsäure-Salpetrigsäurereaktion siehe Nitrosulfonsäurebildung.
 Schwefelsäurewirkung auf Aldehyde oder Ketone und ein Chromogen 555 bis 569.
 — auf Amide in Futtermitteln 182. 188.
 — auf Asparagin 182
 — auf Berberin 576.
 — auf Caulophyllin 576.
 — auf das Kolchizin-Quecksilberjodid-Jodkaliumgemisch 259
 — auf den Jodkaliumkleister bei Schönbeins Nitritnachweis 250.
 — auf die Aldehydkondensation mit Pyroren 249
 — auf die Ammoniumpersulfat-Zellulosereaktion 579
 — auf die Ammoniumpersulfat-Zersetzungsgeschwindigkeit 577
 — auf die Asetalenspaltung 561.
 — auf die Azeton-Hydroxylaminreaktion 261.
 — auf die Azeton-Phenylhydrazinreaktion 261.
 — auf die Buzin-Salpetrigsäurereaktion 261
 — auf die Buzin-Salpetrigsäurereaktion, Anwendung zum Nachweis von Salpetersäure neben salpetriger Säure 261.
 — auf die Diphenylaminsulfatoxydation 578
 — auf die Dulzin-Phenolreaktion 572.
 — auf die Eisensulfatkatalyse der Wasserstoffperoxyd-Jodwasserstoffreaktion 250.
 — auf die Geschwindigkeit der Sauerstoffabsorption 870.
 — auf die Hexamethylentetramin-Heroinreaktion 572.
 — auf die induzierte Salzsäureoxydation 450.
 — auf die Jodkalium-Platinreaktion bei dem Fiedrichsen Platinnachweis 250 251.
 — auf die Löslichkeit des Goldes siehe Säurewirkung.
 — auf die Löslichkeit der Sulfate 813.
 — auf die Molybdänsäurekatalyse der Wasserstoffperoxyd-Jodwasserstoffreaktion 250
 — auf die Nitrat Strychninreaktion 807.
 Schwefelsäurewirkung auf die Reduktion von Chlorsilber durch Kadmium 254.
 — auf die Resorzin-Saccharinreaktion 572.
 — auf die Wasserstoffperoxyd-Jodwasserstoffreaktion 250
 — auf die Wolframsäurekatalyse der Wasserstoffperoxyd-Jodwasserstoffreaktion 250.
 — auf die Zersetzung des Dithionats bei der Sulfititation mittels Permanganat 465
 — auf Dorschleibtrien 578.
 — auf Eiweißkörper 183. 184.
 — auf Flavone 576.
 — auf Formaldehyd und ein Chromogen 555—560.
 — auf Glukose 200
 — auf Glutamin 182
 — auf Hippursäure 187.
 — auf Leimöl 576
 — auf Oxydationen 572. 578.
 — auf Xanthone 576
 — auf Zellulose 177.
 Schwefelsäureüberschuß zur Vermeidung des zu niedrigen Ausfalls der Resultate bei der Sulfititation mittels Permanganat 465.
 Schwefelsaures Ammon auf Lampengläsern um Flammen von schwefelkohlenstoffhaltigem Leuchtgas 328.
 Schwefeltrioxydabsorption in bromhaltiger Salzsäure 858.
 Schwefelverbrennung in Kohlen im Platinkorb mit elektrischer Zündung 853.
 — in Leuchtgas unter dem Einfluß von Platin 324—328.
 — in Steinkohlen in Gegenwart von Platinasbest und Platindrahtnetzrollen 353
 Schwefelvergiftung des Nickels 509.
 Schwefelwasserstoff als Platingift 251.
 Schwefelwasserstoffabsorption durch ammoniakalische Kadmiumlösung bei der Schwefelbestimmung im Leuchtgas nach Calkins 326.
 — durch ammoniakalische Silberlösung bei der Schwefelbestimmung im Leuchtgas nach Winkler 327
 Schwefelwasserstofffällung der Stanniolösungen 258.
 — des Quecksilbers 593.
 Schwefelwasserstoffgehalt des Wasserstoffs als Fehlerquelle bei der Mallard-Le Chatelierschen Modifikation der Flammenprobe auf Methan 321
 Schwefelwasserstoffwirkung auf das Phosphorleuchten 540
 — auf die Grünfärbung der Wasserstoff-

- flamme bei der Dussardschen Phosphorprobe 542
- Schwefelwasserstoffwirkung auf die Guajakkupferreaktion der Blausäure 403
- auf Platin 537. 538
- Schwefelwirkung auf den Zustand des Kohlenstoffs im Roheisen 584. 585
- auf die Vereinigung des Kohlenstoffs mit Eisen 584. 585.
- Schweflige Säure als Platingift 251.
- Anwendung bei der Jodbestimmung mittels der kalorimetrischen Bombe 364. 365
- Anwendung bei der Jodbestimmung nach dem Claessonschen Verfahren 359.
- Anwendung bei der v. d. Roppaschen Behandlung der Platin-Silberlegierungen 388. 389.
- Anwendung als Reduktionsmittel bei der Trennung des Nickels von Eisen und Kobalt 495
- Wirkung auf die Antimonrotbildung 584.
- Wirkung auf die Oxydation des Indigos durch Chlorsäure 581
- Wirkung auf die Oxydation von Indigotinktur durch Chromsäure und Kalumbichromat 581
- Schwefligsäureabsorption beim Densitometerverfahren 868. 867
- Schwefligsäureabsorption bei der Leinöl-Schwefelsäurereaktion 576
- Schwefligsäurebestimmung in bikarbonathaltiger Lösung 276.
- Schwefligsäurebildung als Fehlerquelle bei der Verwendung von Kupfersulfat als Katalysator bei der Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen auf nassem Wege 428.
- Schwefligsäurefällung des Tellurs siehe Tellurfällung.
- Schwefligsäureoxydation durch Bromwasser 371.
- zu Schwefelsäure durch Chamäleonlösung 836
- zu Schwefelsäure durch Kaliumchlorat-Salzsäure 824
- Schwefligsäure Sublimatreaktion 305
- Schwefligsäuretitration mit Jodlösung in Gegenwart von Natriumbikarbonat 276.
- Schwefligsäure-Wasserstoffperoxydreaktion 481.
- Schwefligsäurewirkung auf die Bläuung von Indigoweiß 481.
- auf die Entfärbung von Indigosulfosäure 481.
- Schweinefettreduktion, katalytische 501.
- Schwetzerisches Reagens 98.
- Schwermetallkatalysen 11. 56. 313 bis 587.
- Schwermetallsalzwirkung, antagonistische, bei den Chilen von Arenicola 294. 295
- antagonistische, beim Fundulus heteroclitus 294
- auf die Oxalsäureoxydation 582.
- auf die Titration der Sulfite mit Permanganat 464. 465.
- Seegensehe Modifikation der Trommerprobe 77. 78.
- Seidelosungsvermögen des Kupferoxydammoniaks 98.
- Seignettesalz. Anwendung bei der Trennung des Chroms von Zink, Eisen und Mangan mittels Schwefelammoniumfällung 594. 595
- in Zuckerreagenzien 72. 75. 78. 79. 83. 137. 169.
- Sekundäre Reaktionen bei der Wasserstoffverbrennung 334.
- Sekundäres Peroxyd 478
- Sekundäroxidation bei Induktionen 577
- Selbsteinwirkung des Reagens bei der Guajak-Kupferreaktion auf Blausäure 406
- Selenbestimmung mittels der kalorimetrischen Bombe 364.
- Selendioxydwirkung auf die Marshsche Probe 542.
- Selensäure 364
- Selenschwefelsäure als Reagens auf Solanin 179.
- siehe auch Meckes Reagens.
- Selwanowsche Reaktion 143—145. 241. 243. 244. 562.
- Semikarbazid, Anwendung bei der Alkoholindifferenzierung 412.
- Sepia 548
- l-Serinmischung 202.
- Sesamol-Furfuralreaktion 247.
- Sesamol-Furfuralreaktion 226—229. 246. 247
- Sesamolgehalt der Margarine 226.
- Sesamolinachweis 226—229. 246. 247.
- Sesamol-*o*-Oxymethylfurfuralreaktion 241. 246. 247
- Sesamol-Phenolaldehydreaktion 247.
- Sesamolreaktion, Hinzunahme bei der Bellmannschen Reaktion 571.
- Sesamolreaktionen 226—229. 241. 246. 247. 501. 565—567. 571. 579.
- Sesamolreaktivierung durch Baumwollsamensöl 227.
- Sesamolreduktion, katalytische 501.
- Sesamol-Zinnchloridreaktion 228.
- Sesamol 228.
- Sesamol-Aldehydreaktionen 565—567.

- Sesamol-Aldehydreaktion siehe Bishop-
 sche Reaktion
 Sesamol-Furfurolreaktion 565.
 Sesamolkonstitution 565
 Sesamol-Ligninreaktion 567.
 Sicherheitslampe von Davy 320. 321.
 — Modifikation derselben von Mallard
 und Le Chatelier zum Nachweis ge-
 ringen Grubengasgehalte 320. 321.
 — von Frieman-Wolf 321.
 — Modifikation derselben von Hempel
 321.
 Sikkativ als Pseudokatalysator beim
 Trockenprozeß der Öle 436. 437.
 Sikkative 18. 429. 430. 432. 434—438
 549.
 — Definition 429.
 Sikkativ Eigenschaften oxydierender
 Stoffe 437.
 Sikkativtrockenkrafttabelle 429. 430.
 Sikkativwirkung auf das Sauerstoffab-
 sorptionsvermögen der Harzöle 434
 — auf die Sauerstoffabsorption des Kolo-
 phoniums 434.
 — von Oxydaseen 438
 Silber als Palladiumträger 533.
 — als Sauerstoffüberträger 394. 397.
 — kolloidales, Wirkung auf Rohrzucker,
 Pyrogallol und die Terpentinuajak-
 reaktion 394
 Silberabscheidung aus ammoniakalischer
 Silbersalzlösung durch Chloroform 93.
 — aus ammoniakalischer Silbersalzlö-
 sung durch Pikrotoxin 98.
 — aus ammoniakalischer Silbersalzlö-
 sung durch Thymol 98.
 Silberasbest, Anwendung bei der Ver-
 brennung nach Dennstedt 373.
 Silber-Eisenwirkung auf die Ozonzer-
 setzung 395.
 Silbergehalt von Wismutlösungen 72.
 Silberionenwirkung auf die Oxalsäure-
 Permanganatreaktion 444.
 Silberlösung, ammoniakalische, als
 Schwefelwasserstoff- und Äzetylenab-
 sorptionsmittel 327.
 Silberlösungen, alkalische, als Reagens
 auf Zucker 70. 71.
 Silbernitrat als Absorptionsmittel für
 Halogene bei dem Claessonschen Ver-
 fahren 359.
 — als Absorptionsmittel für Phosphor-
 wasserstoff 542. 543.
 — als Quelle der salpetrigen Säure beim
 Nachweis des Pyrimidons 423.
 — Anwendung zur Chlor-, Brom- und
 Jodbestimmung 359.
 Silbernitrat-Arsenwasserstoffreaktion
 550.
 Silbernitrat-Azetalreaktion 561.
 Silbernitratlösung, ammoniakalische, als
 Reagens auf Protoplasma 70.
 — ammoniakalische, als Reagens auf
 Quecksilber und Quecksilberdampf 70.
 — Anwendung für den Phosphornach-
 weis 542
 Silbernitratreduktion 70. 93. 536. 550.
 561.
 Silbernitratwirkung auf die Kobaltni-
 tratkatalyse von Hypobromitlösungen
 499.
 — auf die Wasserstoffperoxyd-Alcin-
 reaktion 397.
 — auf die Wasserstoffperoxyd-Indigo-
 reaktion 397.
 Silberoxyd als Katalysator der Zucker-
 zersetzung im alkalischen Medium 56.
 — als Pseudokatalysator 396.
 Silberoxyde, intermediäre, Bildung bei
 der Wasserstoffperoxydzersetzung 396.
 Silberoxyd-Wasserstoffperoxydreaktion
 396.
 Silber-Ozonreaktion 530.
 Silberperoxydbildung 390. 395.
 Silberperoxydbildungstendenz und Sauer-
 stoffspaltungsvermögen 395.
 — und Sauerstoffübertragungsvermögen
 395.
 Silberperoxydegeneration bei der Sauer-
 stoffübertragung 393. 394.
 Silberperoxydwirkung auf Ozon 395 bis
 397.
 Silberphosphitzersetzung 543.
 Silberpulverdarstellung 352.
 Silberpulverwirkung auf die Veraschung
 organischer Substanzen 352.
 — auf die Verbrennung von Graphit
 und Koke 352.
 Silberreagenzien auf Protoplasma 70.
 — auf Quecksilber 70.
 — auf Zucker 70. 71.
 Silberrohr, Anwendung bei dem Apparat
 von Breteau und Leroux 362.
 Silberalzwirkung auf Ammonpersulfat
 397.
 — auf die Oxydation durch Persulfate
 390—394.
 Silbeschmelzen zur Absorption von Halo-
 gen und Schwefelsäure beim Denn-
 stedtverfahren 366. 367.
 Silberspiegelbildung 70. 71.
 Silberspirale, Anwendung bei der Queck-
 silberbestimmung im Harn 253.
 — Anwendung in der Elementaranalyse
 394.
 Silberwirkung auf die Guajakinktur 530.
 — auf die Löslichkeit von Eisen in kon-
 zentrierter Schwefelsäure 363.
 — auf die Löslichkeit von Platin in
 Salpetersäure 365—369.

- Silberwirkung auf die Löslichkeit von Platin in konzentrierter Schwefelsäure 386.
- auf die Sauerstoffübertragung 389 bis 394
 - auf die Veraschung organischer Substanzen 357. 385
 - auf die Verbrennung von Kohlenstoff im Platintiegel 352. 357
 - auf Ozon 395. 398 (vgl. auch Ozonzerlegung)
 - auf Wasserstoffperoxyd 396.
 - Mechanismus bei der Beschleunigung der Oxydationen mittels Persulfat 390.
- Siliziumbestimmung im Ferrosilizium 354
- im Roheisen 354.
- Siliziumoxydation im Platintiegel 355.
- Simultanreaktionen bei der Oxalessäure-Phenylhydrazonspaltung 255. 256.
- bei der Unterphosphorigsäureoxydation 340.
- Skatol-Aldehydreaktionen 562—565.
- Skatol, Anwendung für den Glyoxal-säurenachweis 564. 565
- Skatolbildung aus Tetrahydrochinolin 507
- Skatolformel 507.
- Skatolnachweis 285 482. 562. 563.
- mit Glukose, Laktose, Rohrzucker, Stärke und Zellulose 285
 - mittels konzentrierter Schwefelsäure und Ferrisalze 482
- Skatolrot 195.
- Skatoxylschwefelsäure siehe Indikan.
- Skrabalsche Jodkaliumprobe 274
- Smithsonische Kette 522.
- Sneathesche Formel 285.
- Soda, Anwendung bei der Wasserstoffbestimmung in schwefel- und stoffhaltigen Stoffen durch Verbrennen in der kalorimetrischen Bombe 364.
- Solanidin 179.
- Solaninnachweis 179
- Solaninspaltung 179. 222
- durch Säuren 222.
- Soldanis Reagenz 51. 75 76.
- Sonnenscheins Ausfällung der Protein-stoffe im Harn 72.
- Soxhletische Entdeckung der Abhängigkeit des Reduktionsvermögens von der Konzentration der reduzierenden und der oxydierenden Lösung 82. 88.
- Modifikation des Zuckerbestimmung mit Fehlingscher Lösung 84. 86 87. 136. 138. 169 459. 460. 463.
- Soxhletischer Dampftopf, Anwendung zum Stärkeaufschluß 161 162. 164 170 222.
- Spaltung der Azetale 561.
- der Acetylglykolsäure mittels Säuren und Basen 284.
 - der Hydrazine und Hydrazone durch Kupferhalogenüre 413
 - des Oxalessigsäurephenylhydrazons 255—257
 - des Phaseolunatins mittels Salzsäure 403
 - des Stickstoffoxyduls mittels Palladiumdraht 347
 - gepaarter Aetherschwefelsäuren 189 192—196.
 - gepaarter Glukuronsäuren 73. 189. 220.
 - reversible, des Kohlenoxyds 497
 - tertiärer Alkohole in Alkylene 210
 - von Aethanin Kohlenstoff und Wasserstoff 518
 - von Äthylalkohol, katalytische 511.
 - von Aldehyden mittels Eisen 487.
 - von Aldehyden mittels Platin 345
 - von Alkoholen der aromatischen Reihe mit Seitenkettenhydroxyl 512
 - von Alkoholen der Fettreihe 411. 412. 511. 512.
 - von Alkoholen mittels Kohle 411.
 - von Alkoholen mittels Kupfer 411 412.
 - von Alkoholen mittels Metalloxyden 411.
 - von Alkoholen mittels Zinkpulver 411.
 - von Ameisensäure siehe Ameisensäurezerlegung
 - von Antifebrin (Azetanlid) durch Säuren 189—192
 - von Dextrin siehe Dextrinspaltung und Dextrinbestimmung.
 - von Digitalin durch Säuren 179. 226
 - von Dijodazetylen, Beeinflussung derselben durch Quecksilberjodid 421.
 - von Eisenkarbonyl in Eisen, Kohlen-säure und Kohle 487.
 - von Eiweiß durch Alkalilauge 92.
 - von Eiweiß durch Säuren 181. 183 bis 185
 - von Estern durch Säuren siehe Ester-spaltung und Hydrolyse.
 - von Fettsäuren 512 513.
 - von Glukoniden durch Säuren 178 bis 181. 226. 279 (siehe auch Glukosid-spaltung durch Säuren).
 - von Glykogen siehe Glykogenspaltung.
 - von Hemizellulosen (Pentosane) bei der Stärkebestimmung 161 222.
 - von Hippursäure durch Säuren 185 bis 188.
 - von Indikan durch Säuren 192—195.
 - von Isopropylalkohol mittels Kupfer 512.

Spaltung von Isopropylalkohol mittels Nickel 512
 — von Kohlenwasserstoffen mittels Eisen 487.
 — von Kohlenwasserstoffen mittels Kupfer 410
 — von Kohlenwasserstoffen mittels Nickel 410
 — von Methylalkohol, katalytische 511.
 — von Phenazin (Azetphenendiol) durch Säuren 189—192
 — von Säureamiden durch Säuren 181 bis 188.
 — von Säureanhydriden mittels Zink 523.
 — von Salzin durch Säuren 279.
 — von sekundären und tertiären Alkoholen 511, 512.
 — von Solanin durch Säuren 222.
 — von stickstoffhaltigen Körpern mittels Kupfer 412, 413.
 — von Wasserstoffperoxyd mittels kolloidalem Platin 850.
 — von Wasserstoffperoxyd mittels Platinsmoor 349, 850
 Spaltungen durch Silber 394—397.
 — katalytische, als Ursache des Gasbindungsvermögens der Metalle der Platingruppe 847.
 — katalytische, mittels Nickel 511—513.
 — mittels Zink 522
 Spaltprodukte des Eiweiß 188 184, 201, 202, 559.
 Spannung, intramolekulare, als Ursache der Ringspaltung bei der katalytischen Reduktion des Trimethylens 504.
 Spateisensteine 458.
 Speicheldiastase 183, 171.
 Speicheloxidasen 474.
 Speichelinwirkung auf das Guajak-Terpenolgemisch 474
 Speisefettbewertung nach Serger 517, 518
 Spektrophotometrische Indigblaubeimmung 193.
 Spektroskopische Unterscheidung des braunen Blausäure-Wasserstoffperoxyd-Blutfarbstoffs und des braunen Säure-Wasserstoffperoxyd-Blutfarbstoffs 546.
 Spektroskopischer Cholesterinnachweis 235.
 — Galaktosenachweis 232, 238.
 — Galaktosenachweis in Gegenwart von Fruktose 232, 238
 — Glukosenachweis 232.
 — Glukuronsäurenachweis 224.
 — Harnstoffnachweis 248.
 — Mannosenachweis 232.
 — Methylpentosenachweis 221.
 — Pentosenachweis 218, 219, 224.

Woker, Die Katalyse Anorganische Katalysatoren.

Spektroskopischer Raffinosenachweis 238.
 — Stachosennachweis 238.
 Spektrum des bei der Adamkewitschen Ewansreaktion entstehenden Farbstoffs 563
 Spezifische Wirkung des Sulfats 287
 Spezifisches Gewicht von Äthylalkohol 25 202, 209
 — Gewicht, Anwendung für die Berechnung der Anfangskonzentration bei der Esterifizierung 209.
 — Gewicht, Anwendung für die Wasserbestimmung in Alkohol 25, 202.
 Sphäroiden 458.
 Spiegeleisenanalyse 390.
 Spirale von Coquillon 315, 319, 321, 322.
 Stabilitätsprüfung von Explosivstoffen 547.
 Stachiose 238.
 Stauke, Isalohe 150, 165.
 Stärkeaufschluß mit Ameisensäure 168.
 — mit Bromwasserstoffsäure 168
 — mit Essig (Essigsäure) 165, 168
 — mit Glyzerin 166, 177.
 — mit Kohlensäure 168.
 — mit Malonsäure 168.
 — mit Malzextrakt 161—164.
 — mit Milchsäure 162, 163, 164 168.
 — mit Oxalsäure 168.
 — mit Phosphorsäure 164
 — mit Salizylsäure 162, 164, 165.
 — mit Salzsäure allein siehe Bestimmung der Stärke sowie Stärkespaltung und Saccharifikationsvorschriften.
 — mit Salzsäure und Kochsalz 165
 — mit Schwefelsäure 165—177.
 — mit Speicheldiastase 163.
 — mit Weinsäure 161, 162, 168.
 — mit Zitronensäure 164.
 Stärkebestimmung neben anderen Kohlenhydraten siehe Bestimmung der Stärke.
 Stärkebläuung durch das freiwerdende Jod bei der Einwirkung von Ferrosulfat auf das Wasserstoffperoxyd-Jodkaliumgemisch 478.
 Stärkehydrolyse siehe Verzuckerung der Stärke.
 Stärkemehl bei Holzfaserbestimmungen 99.
 Stärkemehlanwendung zum Nachweis von Skatol und Indol 235.
 Stärkemehlnachweis in Butter 589.
 — in Preßhefe 159.
 Stärkemehrnachweis in Honig 154—158.
 Stärkespaltung durch Blut in vitro 172.
 — durch Blut in vivo 172
 — durch Säuren siehe Verzuckerung der Stärke durch Säuren und Stärkeaufschluß.

- Stärkewert 187. 222
 Stahldraht als Beschleuniger von Gasverbräunungen 879.
 Stammhydratwirkung auf die Löslichkeit der Legierungen des Zinns mit Blei, Kupfer oder Wismut in Salpetersäure 587.
 α-Stannisalzersetzung 598
 Stannosulfidbildung, Wirkung auf die Eisensulfidfällung 522.
 Stannochloridoxydation 558.
 Status nascentis 168. 203. 254 269. 275. 470
 Stearinsäure 196. 211.
 Sterische Hinderung 208. 205 206. 299.
 — Hinderung von Polymolekulbildung durch Neutralsalze 299
 Steinerbonifikationen 147.
 Stickoxyd-Ammoniakreaktion 884. 507.
 Stickoxydbestimmung durch Reduktion mittels Wasserstoff in Gegenwart von Platin 846.
 Stickoxydentwicklung aus Salpetersäure 884.
 Stickoxydmessung bei der Salpetersäurebestimmung durch Reduktion mittels Quecksilber 807.
 Stickoxydreduktion, katalytische 511.
 — und Stickstoffreduktion mittels Platin und Wasserstoff 844 846.
 Stickoxydulbestimmung durch Reduktion mittels Wasserstoff in Gegenwart von Platin 846.
 Stickoxydul-Wasserstoffreaktion 846 508.
 Stickoxyd-Wasserstoffreaktion 316. 344. 346. 384. 507. 511.
 Stickstoffabspaltungen mittels Eisen 486. 488.
 Stickstoffbestimmung beim Drenstedtverfahren 869. 370
 — in organischen Körpern 184. 187 313. 380—382. 415. 485. 486.
 — in organischen Körpern nach Groven 485. 486.
 — mittels der kalorimetrischen Bombe durch Bestimmung der gebildeten Salpetersäure 864
 — nach Bettel 415.
 — nach Dumas, Fehlerquelle durch Entweichen von Kohlenoxyd bei schwefelhaltigen Substanzen 381. 382.
 — nach Frankland 415
 — nach Kjeldahl 184. 187. 313. 327.
 — volumetrische 864.
 Stickstoffbildung aus Hydrazinen und Hydrazonen durch Kupferhalogenide 418.
 — aus Stickoxyd und Stickoxydul mittels Wasserstoff in Gegenwart von Platin 846
 Stickstoffdefizit bei der Harnstoffbestimmung mittels Natriumhypobromit 589. 590.
 Stickstoffdioxydabsorption beim Drenstedtverfahren 866. 867
 Stickstoffdioxydreduktion, katalytische, mittels Nickel 508
 Stickstoffentwicklung aus Diazobenzolchlorid bei dessen Reaktion mit Natriumnitrit in Kupfergegenwart 418
 — aus Diazoessigester als Maß für dessen Zerfall 130.
 — aus Diazoessigester, Hemmung derselben durch Neutralsalz 310.
 — bei Einwirkung von Hypobromit auf karbaminsaures Natrium 306 307.
 Stickstoffgehalt bei der Bestimmung nach Groven 486.
 Stickstoff-Hypobromitreaktion 590
 Stickstoffmitverbrennung bei der Methanbestimmung nach Winkler 822.
 — siehe auch Mitverbrennung von Stickstoff.
 Stickstoffoxydation, Beeinflussung durch Knallgas 323.
 Stickstoffoxydulbestimmung durch Spaltung mittels glühendem Palladiumdraht 847.
 Stickstoffoxydulbildung aus Hydroxylamin 91.
 Stickstoffoxydulreduktion, katalytische, mittels Nickel 508.
 Stickstoffoxydulspaltung mittels Palladiumdraht 847.
 Stickstoffreduktion beim Kjeldahlverfahren 327
 — zu Ammoniak mittels Osmium 846.
 — zu Ammoniak mittels Platin 844. 846.
 — zu Ammoniak mittels Uran 846.
 — zu Ammoniak mittels Uranlegierungen 846
 — zu Ammoniak mittels Urannitrid 846.
 Stickstoffubertagung durch Eisen 486. 488.
 — und Nitridbildung 412.
 Stickstoffwasserstoffsäure, Konstitutionsformel 275
 Stickstoffweiteroxydation als Ursache des Stickstoffdefizits bei der Hypobromit-Harnstoffreaktion 590.
 Stickstoffwirkung auf den Sauerstoff bei der fraktionierten Verbrennung 332.
 Stibienformel 510.
 Stibienreduktion, katalytische, mittels Kupfer 510
 — katalytische, mittels Nickel 510.
 — mittels Palladium 588.
 Stille, elektrische Entladung, Wirkung auf Halogene 269.
 Stimulierung der Titanisalzreduktion

- mittels Wasserstoff durch Platin 889 840.
- Störung der Adamkiewiczchen Eiweißreaktion durch Salpetersäure 564.
- der Bariumsulfatfällung durch Mitfällung 526
- der Baudouinschen Reaktion durch die Bishopsche Reaktion 227. 228.
- der Baudouinschen Reaktion durch Farbstoffe 246.
- der Bellerschen Reaktion durch das Peroxyd im gestandenen Aether 571.
- der Bisulfittitration des Furfurols durch Salze 216.
- der Brom-Amiesensäurereaktion durch Bildung von Br.-Ionen 280.
- der Brom-Amiesensäurereaktion durch Verminderung der Dissoziation der Amiesensäure 280.
- der Flammenprobe auf Methan bei der Mallard-Le Chatelierschen Modifikation durch schwefelhaltiges Zink 321
- der Guajak-Terpentinreaktion auf Blut durch Eisensalze siehe Vieldeutigkeit.
- der Guajak-Wasserstoffperoxydreaktion auf Blut durch Eisensalze 478.
- der Kiesschen Reaktion durch das Peroxyd im gestandenen Aether 567 571.
- der Mangansalz-Wasserstoffperoxydreaktion durch Salzsäure und Chloride 471.
- der Mangan- und Zinkscheidung von Eisen durch Mitfällung 498. 494.
- der maßanalytischen Nickelbestimmung durch Ammoniumsake 301
- der maßanalytischen Nickelbestimmung durch Mangan 301.
- der Nitratreaktion von Demigès durch Chlorate 307
- der Nitratreduktion nach Ulsch durch Chloride 416. 417.
- der Phosphorsäurebestimmung durch Alkalisalze 300
- der Reduktionsproben des Traubenzuckers durch Arzneistoffe im Harn 81.
- der Reduktionsproben des Traubenzuckers durch andere reduzierende Stoffe 80. 81.
- der Reduktionsproben des Traubenzuckers durch normale Harnbestandteile (Kreatinin) 81.
- der Rohrzuckerbestimmung nach Jolles durch Dextrin 52.
- der Rohrzuckerbestimmung nach Jolles durch Dextrose 52
- der Skatol-Eisenchloridreaktion durch größeren Ferrisalzgehalt 482.
- Störung der Trommerprobe (Modifikation Hein-Simcock) durch Chloroform 74
- der Trypsinverdauung durch Harnsalze 311.
- der Wasserstoffperoxyd-Indigoreaktion durch Harnbestandteile 480.
- der Wasserstoffperoxyd-Jodkaliumreaktion durch Harnbestandteile 480.
- der Wasserstoffperoxydprobe von Fedi durch die Verfärbung der Milch mit Salzsäure allein 297.
- der Zuckerbestimmung nach Kjeldahl durch Rohrzucker 85.
- des Eisennachweises in Kupferelegierungen durch Blei 297.
- des Kreatinnachweises nach der Trommerprobe durch Glykoxyamin und Glykoxyamidin 81.
- des Phosphornachweises durch organische Stoffe 542
- des Proteinnachweises nach Molisch durch die positive Reaktion von Verunreinigungen mit Asabiose, Dextrin, Filterpapier und Nukleinsäure 284
- des spektroskopischen Glukose-, Galaktose und Mannosennachweises durch die Naphtoresorzinreaktion in Gegenwart von Finkose 382. 288.
- von Reduktionsproben des Zuckers durch Ammoniak 72
- von Reduktionsproben des Zuckers durch Eiweiß 71 72. 73.
- von Reduktionsproben des Zuckers durch Hainfarbstoff 72.
- von Reduktionsproben des Zuckers durch Quecksilber 78.
- Störungen bei der Oxalsäure-Permanganreaktion 444
- α -Strahlen des Radiums, Wirkung auf negative Kolloide 304.
- β -Strahlen des Radiums, Wirkung auf positive Kolloide 304
- Strahlen radioaktiver Elemente 304 532.
- ultraviolette, Wirkung auf den Trockenprozeß der Oele 549.
- Streichfähigkeitserhöhung der Oele 588
- Stromungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs bei der katalytischen Hydrierung 508
- Strom, elektrischer 315.
- Strontium als Sikkativ 429
- Strontiumchloridwirkung, fällende, auf Arensulid in Gegenwart von Alkalichlorid 292.
- Strontiumfällung 312.
- Strontiumkarbonatlöslichkeit 318.
- Strontiumsalswirkung auf die Ammoniakdetektion 295.

Strontiumsalswirkung auf die Kochsalzvergiftung 295. 296
 — auf die Parathyreoidtetanie 295.
 Strontiumtrennung von Barium 292.
 Strukturformelaufstellung auf Grund des Verhaltens bei Esterifizierung und Verseifung 205. 206.
 Strukturveränderung des Mangansuperoxydniederschlags durch Essigsäure 461.
 Strychninnachweis 518. 519. 520.
 Strychnin-Nitratreaktion 307.
 Strychnin-Nitritreaktion 307.
 Stufenreduktion durch Variieren des Wasserstoffdrucks bei Palladiumreduktionen 387.
 Stutterheimsche Lösung als Reagens auf Traubenzucker 74.
 Styrolformel 510.
 Styrolreduktion, katalytische, mittels Kupfer 510
 — katalytische, mittels Nickel 510
 Sublimat als Bakterenschutzmittel 547
 — als Platingift 251
 Sublimat-Ammoniumoxalatreaktion 552.
 Sublimation der Molybdänsäure, Fehlerquelle bei der Atomgewichtsbestimmung des Molybdäns 350
 Sublimatnachweis 428. 532. 536
 — im Kalomel 428.
 Sublimatreduktion 67. 305. 532. 536
 — durch schweflige Säure 305
 — zu Kalomel 305
 — zum Nachweis von Traubenzucker 67.
 Sublimat Wasserstoffperoxydreaktion 470.
 Sublimatwirkung auf das Phosphorleuchten 542.
 — auf die Aktivität des Goldhydrosols 469.
 — auf die Blutgerinnung 420.
 — auf die Biomaselberplatte 532. 546.
 — auf die Goldchlorur-Polyphenolreaktion 420
 — auf die Guajakaloxydation mittels Lakkase 420
 — auf die Indigoxydation mittels Wasserstoffperoxyd 420
 — auf die Jodaddition an ungesättigte Fettsäuren 424—426
 — auf die Jodaddition ungesättigter Säuren und ihrer Glyceride 424—427.
 — auf die Kobaltnitratkatalyse von Hypobromitlösungen 499.
 — auf die Manganoxydation 420
 — auf die Methylenblauoxydation mittels Drüsensekreten und Organextrakten 420.
 — auf die proteolytische Wirkung des Pankreassaftes 420.

Sublimatwirkung auf die Pyrogalloloxydation 420.
 — auf die Tyrosinoxydation mittels Tyrosinase 420
 — auf die Wasserstoffperoxydkatalyse des kolloidalen Goldes 420.
 — auf die Wasserstoffperoxydkatalyse des Mangandioxyds 469. 470.
 Sublimat-Zinnchloridreaktion 532.
 Sublimatsatz zu Mangandioxydpräparaten 469
 Substituentencharakter, chemischer, und Reaktionsfähigkeit 206
 Substituentenstellung und Reaktionsfähigkeit 205. 206.
 Substituentenvolumen und Reaktionsfähigkeit 205. 206.
 Substitutionen 30. 205. 206.
 Sulfamid-Säure, Anwendung für die Herstellung des Diazobenzolsulfosäureeragens 47. 249
 Sulfatamionwirkung auf die Erregbarkeit des Froschmuskels 291
 Sulfatbestimmung, Fehlerquelle durch Mitfallung 526.
 Sulfation, spezifische Wirkung desselben 279. 287. 290.
 — Verzögerung der Esterkatalyse 279. 287. 290.
 — Verzögerung der Rohrzuckerinversion 279. 287. 290. 318.
 Sulfatwirkung auf die Brom-Amessensäurereaktion 279.
 — auf die Chlorsäurereduktion mittels Ferrosulfat 281
 — auf die Diazetonalkoholspaltung 280
 — auf die Esterkatalyse durch Schwefelsäure 279. 287. 290.
 — auf die induzierte Salzsäureoxydation 450.
 — auf die Löslichkeit des Schwefelzinks in Schwefelsäure 287
 — auf die Phosphormolybdatfällung 302.
 — auf die Rohrzuckerinversion durch Schwefelsäure 279. 287. 290
 — auf die Trypsinverdauung 311
 — auf die Verseifung durch Basen 279.
 Sulfid-Nitroprussidnatriumreaktion 589
 Sulfide, unlösliche, Wirkung auf die Löslichkeit des Zinksulfids in Säuren 536
 — unlösliche, Wirkung auf die Löslichkeit des Zinksulfids in Säuren 536.
 Sulfidbestimmung mittels Permanganat 465. 466
 Sulfidoxydation 276. 354. 464—466. 484.
 — Beeinflussung durch Jodionen 276.
 — durch Permanganat 464—466.
 — induzierte, durch die Oxydation von Asenitlösungen 464.

- Sulfitoxydation, induzierte, durch die Oxydation von Eisensalzen 464
- induzierte, durch die Oxydation von Kupfersalzen 464
 - induzierte, durch die Oxydation von Mangansalzen 464.
 - mittels Ammoniumnitrat bei der Schwefelbestimmung nach Eschka 354
 - zu Dithionat als Ursache der Unvollständigkeit der Sulfitoxydation mittels Permanganat 465.
- Sulfitoxydationsverminderung durch Zucker 484.
- Sulfittitration mittels Permanganat 464
- m-Sulfobenzoesäureesterifizierung 208, 204.
- p-Sulfobenzoesäureesterifizierung 204
- Sulfosalzylsaure als Katalysator 22, 383
- Anteil des undissoziierten Moleküls an der Katalysatorwirkung 285.
 - Anteil des Wasserstoffs an der Katalysatorwirkung 285
- Sulfosäureesterbildung aus Jodmethyl und Silbersalz 204.
- Sulfosäureesterseifung 204.
- Sulfoxyanmetallnachweis mittels der Guajak-Kupferreaktion 404.
- Sulfurierung der Anthraflavinsäure in Gegenwart von Quecksilber 422.
- Superoxyd, Anwendung zur Herstellung von Sauerstoffbadern 285.
- Stäbstoffnachweis mit Sesamöl 227
- Synergismus von Mangan und seinen Begleitmetallen in Pflanzen 469, 470.
- Synthese des Atropins siehe Atropinbildung
- von einzelnen Erdölbestandteilen 502, 508
 - von Petroleumarten 502.
- Synthesen von Polysacchariden siehe Aufbau von Polysacchariden und Reversionedextrose.
- Tabelle der absorbierten Sauerstoffvolumina als Maß für die Trockenfähigkeit der Öle 483.
- für die direkte und indirekte Bestimmung der Sauerstoffaufnahme der Öle 485.
 - für die Gewichtszunahme (Trockenfähigkeit) der Öle 481, 485.
 - für die Gewichtszunahme (Trockenfähigkeit) der Trans 481, 482.
 - für die Trockenkraft der Sikkative 429 480.
- Tabellen von Kröber 218 214, 223.
- Tachysatoren 6.
- Tabelfverfahren von Mulder zur Bestimmung der Sauerstoffzahl 483.
- Tagatose 144.
- Tanninnachweis 298.
- Tartrawirkung auf Fällungsreaktionen 812.
- Tattersallsche Reaktion 574.
- Tauchbatterie, Anwendung für die Verbrennung von Kohle im Plankorb mit elektrischer Zündung 353.
- Täuschungen bei der Stickstoffprüfung organischer Substanzen nach Jacobsen und Graebe 488.
- Teilgeschwindigkeitskonstante in der Snetblageschen Formel 285.
- Tellurfällung durch schweflige Säure 258.
- Verhinderung durch Salzsäure 258.
- Temperaturerfolg auf die Neutalsalzwirkung 278
- Temperatur, Einfluß auf die Resultate der Manganbestimmung 468.
- Temperaturintervall für die Branchbarkeit des Nickels zu katalytischen Spaltungen 512
- Temperaturoptimum für die Wieseneizwirkung 486
- Temperaturwirkung auf die Guajak-Kupferreaktion 405.
- auf die Trocknung der Öle 487.
- Terpenbildung aus Borneol 382.
- Terpenkondenstruktion mittels Platin und Wasserstoff 845.
- Terpentin guajakprobe auf Blut 478—476
- auf Formaldehyd 338 557.
- Terpentin guajakreaktion, Beeinflussung durch kolloidales Silber 394.
- Terpentinöl, ozonisiertes, als Beschleuniger der Trocknung der Öle 487.
- ozonisiertes, Anwendung für den Peroxydassennachweis mit Guajaktnktur und anderen Chromogenen 578.
 - ozonisiertes, Anwendung zur Prüfung des Metallsiegels bei der Arsen- und Antimonprobe 578.
- Terpentinölseinsatz 437.
- Terpentinölperoxyd, Anlagerung an Blutfarbstoff 478.
- Terpentinölprüfung auf Kienblzusatz 578.
- Terpentinöl, Prüfung auf Reinheit 844.
- Terpentinöldreduktion mittels Platinschwarz 844.
- Terpentinölvirkung auf das Phosphorleuchten 540.
- Tetanusbehandlung mit Magnesiumsulfatinjektionen 295
- Tetrachlorkohlenstoff 567
- Tetrahydrochinolinbildung durch katalytische Hydrierung des Chinolins 506.
- Tetrahydrochinolin-Formaldehydreaktion 556
- Tetrahydrochinolinnachweis durch Umwandlung in Skatol 507.

Tetrahydroderivat des Linalools 508.
 Tetramethyldiamidobenzhydrolyse aus Tetramethyldiamidodiphenylmethan mittels Bleiperoxyd und Essigsäure 556.
 Tetramethyldiamidodiphenylmethanbildung 555. 556.
 Tetramethyldiketozyklobutanumwandlung in Dimethylketon 382.
 Tetramethylenring in Terpenen 504.
 Tetrathionatbildung 275.
 Thallin-Thiophenreaktion 571.
 Thebain-Benzaldehydreaktion 561.
 Thebainnachweis 516.
 Theorie der Chlorzinkkondensation 523 bis 525.
 — der Permanganat-Oxalsäurereaktion 441—449
 — des Trockenprozesses der Öle 486 bis 488
 — des Zusammenhangs von Hydrogenation und Dehydrogenation 511.
 — Kontaktelektrische, von Schade der Sauerstoffübertragung von Quecksilbergemischen 580.
 Thermischer Einfluß bei der Beschleunigung der Glühgasverbrennung und Stickstoffoxydation durch Knallgas 323.
 Thermoelement aus Platin- und Platinrhodiumdraht 498.
 Thermozahl 576
 Thorindigo 548
 Thiolbildung mittels Thoriumoxyd 520
 Thiophenolbildung aus Phenol und Schwefelwasserstoff 520.
 Thiophenvergiftung des Nickels 509.
 Thioanilin als Ursache von Transsudat- und Exsudatbildung 295.
 Thiosulfat-Ferrialsalzreaktion 464.
 Thiosulfat-Wasserstoffperoxydreaktion 275.
 Thoms' Verfahren zum Aufschluß von Leichenteilen 185.
 Thordioxydwirkung auf die Aminbildung 520.
 Thorium als Katalysator 520. 521.
 Thoriumoxydwirkung auf die Aetherbildung 520. 521.
 — auf die Bildung von Säureanhydriden aus Estern zweibasischer Säuren 520
 — auf die Esterifizierung 520
 — auf die Ketonbildung aus Säuren 520.
 — auf die Thiolbildung 520.
 — auf die Zersetzung der Fettsäureester 520.
 — auf Phenol 521
 — auf Phenyllessigsäure 520.
 — auf Phenylpropionsäure 520
 Thujenreduktion mittels Platin und Wasserstoff 345

α -Thujenunterscheidung von den Terpenen mit Tetra- und Pentamethylenring 504
 Thymolbildung, katalytische, aus den hydrierten Produkten 513.
 Thymol-Furfuroleaktion 280. 281. 288
 Thymol-Glyoxalsäurereaktion 565.
 Thymolnachweis 230. 517.
 Thymoloxydation siehe Oxydation von Thymol.
 Thymol- ω -Oxymethylfurfuroleaktion 282.
 Thymol-Vanillinsalzsäurereaktion 568
 Tiemann-Semmlersche Linaloolformel 508.
 Tierkohle, Anwendung zur Entfärbung bei der Baudouinschen Reaktion 246.
 Tintenreaktion 575
 Tintenzersetzung 575.
 Titanbestimmung 492 493.
 Titanisalzreduktion durch Wasserstoff mittels Platin 340.
 Titanoxydation im Platintiegel 354. 355.
 Titanoxydwirkung auf die Ammonsäurezerlegung 512. 513.
 Titansäure-Kaliumferrosulfidreaktion 259
 Titansäurelöslichkeit in Säuren, Beeinflussung durch die Chloride des Magnesiums, Kaliums, Aluminiums und Eisens 305
 Titansäurelösung in Salzsäure bei Eisen Gegenwart 305. 492. 493.
 Titansäurewirkung auf die Ammoniumphosphormolybdatfällung 534. 535.
 Titanzusatz zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften des Werkzeugstahls 492.
 Titerbestimmung von Permanganatlösungen mit Hilfe der Permanganat-Oxalsäurereaktion 439. 449
 Titer der Permanganatlösung für Eisen 457.
 — der Permanganatlösung für Mangan 458.
 — von Bisulfidlösung 216
 Titerstellung der Arsenigsäurelösung zur Uebermangansättigung 390.
 — der Permanganatlösung für die Eisenbestimmung 452 453.
 — des Permanganats mit Elektrolyt-eisen 458.
 — des Permanganats mit Mohrschem Salz 458
 — des Permanganats mit Natriumoxalat 458.
 — des Permanganats mit Oxalsäure 458.
 — von Natriumthiosulfat 586.
 Titration der am Licht reduzierten Mo-

- lyddänsäurelösung mittels Permanganat 551. 552.
- Titration des Antimons mit Permanganat 456.
- des Arsens durch Permanganat 582. 583.
- des Eisens mit Permanganat in salzsaurer Lösung 449—455.
- des Eisens mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung 452.
- von Blei nach Domonte 486.
- von Ferrisalzen mittels Thiosulfat 464.
- von Mangan mittels Permanganat 456. 457.
- von Molybdän in salzsaurer Lösung mit Permanganat 455.
- von Oxalsäure mit Permanganat 588.
- von Sulfiten durch Permanganat 464. 465. 466.
- von Uebermangansäure mittels arseniger Säure oder Natriumarsenitlösung 890—898.
- von Uranoxydsalzen in salzsaurer Lösung mit Permanganat 455. 456.
- von Vanadin in salzsaurer Lösung mit Permanganat 455.
- von Wasserstoffperoxyd mittels Permanganat und umgekehrt 468. 464. 466. 470.
- von Wolfiamsäure in salzsaurer Lösung mit Permanganat 455.
- von Zinn in salzsaurer Lösung mit Permanganat 456.
- von Zucker mittels Fehlingscher Lösung 459. 460. 468.
- Titrationen mittels Chamäleonlösung (Kaliumpermanganat) 348. 349. 439. 449—458. 463—466. 470. 532. 538. 588.
- Titrationbedingungen bei der Furfuraltitration mit Bisulfat 216.
- Titrierte Schwefelsäure siehe Schwefelsäure, titrierte.
- Tolidinnachweis 260.
- Tollenssche Vorschriften für den Galaktosenachweis in Gegenwart von Fuktose 232. 238.
- Vorschriften für den Glukuronsäurenachweis 224.
- Vorschriften für den Pentosenachweis 218. 219. 224.
- Vorschriften für die Pentosebestimmung 213—215. 222. 228.
- Toluol 502. 508. 582.
- Toluoloxydation siehe Oxydation von Toluol.
- Toluolnukleumwandlung in Zyklhexan (Heptanaphen) 502. 503.
- Tonerdebestimmung mittels Ammoniumsalzen 801.
- Tonerdewirkung auf die Löslichkeit des Eisenoxyds in Salzsäure bei der Trennung von Eisen und Aluminium 587.
- auf die Phosphorsäurefällungen 584.
- Töplersche Quecksilberluftpumpe, Anwendung beim Vakuumverfahren von Hempel 399.
- Träger der Reaktionen von Fiehe, Jägerschmidt, Ihl-Pechmann, Liebermann, Molisch-v. Udránszky, Selwanow und der Sesamolreaktion siehe ω -Oxymethylfurfural.
- Transubstanzbildung durch Diphtherietoxin 295.
- durch Jodnatrium 295.
- durch Thioessamin 295.
- Trantrockenfähigkeit 481. 492.
- Traubensäurebildung 36.
- Traubenzuckerbestimmung, indirekte, aus dem restierenden Kupfersulfat durch Umsetzung mit Jodkalium 89.
- kolorimetrische, mit Fehlingscher Lösung 88.
- Traubenzuckerdarstellung aus Rohrzucker 135.
- Traubenzuckernachweis 51. 57. 62—64. 66. 220. 231—233.
- Traubenzuckerwirkung auf die Harnstoffbestimmung mittels Natriumhypobromit 589.
- Traubenzuckerzerstörung im Licht 550.
- Traubes Haftdrucktheorie 484.
- Trehalose siehe Raffinose.
- Treibende Kraft, chemische 4.
- Trennung der gesättigten von den ungesättigten, zyklischen Kohlenwasserstoffen durch die Formolbildung 560.
- der Hippursäure von Bernsteinsäure 188.
- des Aethans von Methan und Wasserstoff 518.
- des Arsens vom Antimon 595.
- des Arsens von den Metallen der Eisengruppe 595.
- des Äzetyls von Phosphorwasserstoff 550.
- des Chroms von Zink, Eisen und Mangan 594. 595.
- des Furfuralphlorogluzids und des Methylfurfuralphlorogluzids 217.
- des Mangans von den Erdkalken mittels Schwefelammonium in Gegenwart von Ammoniumsalzen 303.
- des Nickels von Eisen 495.
- des Nickels von Eisen + Kobalt 495.
- des Nickels von Kobalt 495.
- des Titans von den übrigen Metallen durch die Löslichkeitsbeeinflussung der Titansäure mittels Eisenchlorid 492. 493.

- Trennung des Wasserstoffs von Methan, Aethylen und Kohlensäure durch die Wasserstoffokklusion mittels Palladiumpräparaten 334. 335.
- elektrolytische, des Eisens, Kobalts und Zinks vom Nickel 594.
 - unvollständige, der Kieselensäure von Metallen infolge Mitfällung 493. 494.
 - unvollständige, des Mangans von Eisen in Gegenwart von Ammoniumsalzen 308
 - unvollständige, des Zinks von Eisen infolge Mitfällung 493. 494.
 - von Aluminium und Zink 594.
 - von Aluminium und Zirkon 537
 - von Chlor und Brom 536.
 - von Eisen und Aluminium 537.
 - von Fettsäuren und Harzsäuren 200. 201
 - von Gasen durch fraktionierte Verbrennung 328—334.
 - von Kadmium und Zink 595.
 - von Kalzium und Magnesium in Gegenwart von Ammoniumsalzen 303.
 - von Koken und Morphin 574.
 - von Kupfer und Kadmium 590. 591.
 - von Kupfer und Wismut 590.
 - von Nickel und Zink 303. 304. 514. 594.
 - von Nickel und Zink, Beeinflussung durch Nickelinduktion bei der Trennung mit Kalilauge 514
 - von Nickel und Zink, Beeinflussung durch Nickelinduktion bei der Trennung mit Zyankalium, Alkali und Brom 514.
 - von Schwefelsilber und Azetylsilber bei der Leuchtgasanalyse nach Winkler 327
 - von Silber und Blei 591.
 - von Silikat und Phosphat mittels der Alkalikarbonatschmelzmethode 494.
 - von Strontium und Barium 292.
 - von Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen durch fraktionierte Verbrennung 323—334.
 - von Wasserstoff und Methan durch Kaliumpermanganat 334.
- Trennungsmethoden des Platins von Gold, Iridium und Osmium 385. 386
- des Platins von Gold, Iridium, Osmium, Rhodium und Ruthenium 388. 389.
- Triamidphenolbildung aus Pikrinsäure mittels Palladiumhydrosol 341.
- Trichlorbuttersäure als Katalysator 22. 236. 285. 286.
- als Katalysator, Anteil des undissoziierten Moleküls an der Katalysatorwirkung 285. 286.
- Trichloressigsäure als Katalysator, Anteil des Wasserstoffions an der Katalysatorwirkung 285. 286.
- Anwendung zum Nachweis des Cholesterins 558.
- Trichloressigsäurewirkung auf Methylazetat 256.
- Trimethylcolchicinesterbildung aus Colchicin 198
- Trimethylenreduktion durch Ringspiengung mittels Nickel 504.
- Trimethylkarbinolepaltung 411.
- Trinitrobenzoesäure als Katalysator 22. 285. 286
- als Katalysator, Anteil des undissoziierten Moleküls an der Katalysatorwirkung 285. 286.
 - als Katalysator, Anteil des Wasserstoffions an der Katalysatorwirkung 285. 286.
- Triosen 156 (siehe ferner Raffinose).
- Trioxymethylenanthrachinon 49
- Triphosphatwirkung auf Eisenoxyd 527.
- auf Kalzium 527
 - auf Magnesiumhydrat 527.
 - auf Tonerde 527.
- Triphenylbenzolbildung aus Azetophenon mit salzsaurem Phenetidin als Katalysator 524.
- Triphenylmethanfarbstoffbildung bei der Phloroglucin-Vanillinreaktion 570.
- Trockenfähigkeitstabelle der Oele 481. 483. 485
- der Trane 481. 482.
- Trockengeschwindigkeit der Oele, Beeinflussung derselben 13. 14.
- Trockenkrafttabelle der Sikkative 429. 480.
- Trockenprozeß der Oele 13. 14. 481. 483. 485—488. 549. 550.
- der Oele, Theorie der Trocknung 486 bis 488
- Trockenzeit des Leinöls siehe Leinöltrockenzeit
- Trocknungsdauer der Oele bei Lichtabschluß 549.
- Trommische Probe 43. 63. 65. 66. 79. 74. 78. 82. 83. 90. 93. 586.
- Tropfölmprobe auf freie Salzsäure im Magensaft 124.
- Tropasäure 84
- Tropin 34. 197. 345
- Tropinbildung aus Apostropin 197.
- Tropinreduktion mittels Platin und Wasserstoff 345.
- Trübungen, hydrolytische 598.
- Trypsinnachweis im Hain 311.
- Tryptophan 184. 226. 562—564.
- Tryptophanbildung aus Eiweiß 236

- Tryptophan-Furfurolreaktion 226.
 Tryptophankomplex des Eiweiß 562. 568. 564.
 Tuberkulinreaktion, Unterdrückung durch Antifebrin 190
 Tunikatenzellulose 177.
 Tünzin siehe Tunikatenzellulose.
 Typhusdiagnose mittels des Gruber-Durham-Vidalschen Agglutinationsphänomens 301.
 Tyrosinbestimmung 184
 Tyrosin-Furfurolreaktion 245. 246.
 Tyrosinkomplex des Eiweiß als Träger der Millonschen Reaktion 428.
 Tyrosinnachweis 245 246
 Tyrosinoxydation mittels Tyrosinase, Beeinflussung derselben durch Sublimat 420.
 Ueberdestillieren unzersetzter Substanz bei Verwendung von Molybdän- und Wolframoxiden in der Elementaranalyse 497
 Ueberkompensationen bei der Wirkung entgegengesetzt geladener Ionen als Ursache der gegensätzlichen Beeinflussung von Wasserstoffionen- und Hydroxylionenkatalysen 290
 Uebermangansäurebildung aus Mangansalz durch Ammoniumpersulfat 890 891. 893
 Uebermangansäuretitration mittels arseniger Säure 890—893.
 — mittels arseniger Säure, Fehlerquelle durch Rückoxydation des gebildeten Manganoalzes 891. 892.
 Uebersättigung mit Sauerstoff 262.
 Uebertitansäurebildung beim Schmelzen der Erze im Nickeltiegel 518. 514.
 Uebertitansäurereduktion mittels Permanganatbehandlung 514.
 Ueberträgerwirkungen des Eisens 486. 487 488
 — des Eisens als Folge chemischer Zersetzung 486.
 Uebertragung von Amm durch Chlorzink 524.
 — von Halogen durch Eisen 486. 488.
 — von Luftstickstoff durch Eisen als Ursache von Täuschungen bei der Stickstoffprüfung organischer Substanzen nach Jacobsen und Graebe 488.
 — von Sauerstoff bei der Atmung 478.
 — von Sauerstoff durch Eisen 486.
 — von Sauerstoff durch Kobalt siehe Sauerstoffübertragung durch Kobalt
 — von Sauerstoff durch Silber 889—894.
 — von Sauerstoff mittels Kupferoxyd 879.
 — von Sauerstoff mittels Nickel 518.
 Uebertragung von Sauerstoff mittels Platin und Palladium 847 857. 879.
 — von Stickstoff durch Eisen 486. 488.
 — von Wasserstoff durch Eisen 486. 488.
 — von Wasserstoff durch Nickel 500 bis 511.
 — von Wasserstoff mittels Palladium 538.
 Uebertragungskatalyse bei der Lichtreaktion in Gemischen Uransalz + Oxalsäure 558.
 Ullsche Methode der Nitrat- und Nitritbestimmung 415—417.
 Ultramarin 548.
 Ultraviolette Strahlen siehe Strahlen, ultraviolette.
 Umkehrung der Reihenfolge für das Fällungsvermögen von Kationen und Anionen gegenüber Eiweiß mit dem Mediumwechsel 298.
 Umladung der protoplasmatischen Kolloide, Bedeutung für den Ionenantagonismus am biologischen Objekt 294
 — von Eiweiß, Bedeutung derselben für den Ionenantagonismus 292—295
 Umlagerung der Bromamide durch Hydroxylionen 87.
 — der Citraconsäure in Mesaconsäure durch Wasserstoff- und Hydroxylionen 27
 — der 3,6-Dihydrodiphtalsäure 35.
 — der Hexosen durch Hydroxylionen 51. 103 144. 174.
 — der Maleinsäure in Fumarsäure durch Wasserstoffionen 27. 28.
 — der d-Pyrolidinkarbonsäure 35
 — des Äthylazetyls in Dimethylazetylen 85.
 — des Apoptropins zu Belladomin 197.
 — des Ätethylchloramids in p-Chlorazetanilid, Beeinflussung durch Neutralsalze sowie Salzsäure 288 287. 288.
 — des Diazoamido benzols in Amidoazobenzol 524.
 — des Diazobenzolkaliums in Phenylnitrosammonium 85.
 — des Hydrobenzamins in Amarin 85.
 — des Hyoszyamins in Atropin 34. 128.
 — des Isoeugenols in Eugenol 85.
 — des Leuzins 85.
 — in die Enolform 43. 44.
 — molekulare 10 27 80 31. 32. 85. 51. 52 103 197.
 — vermeintliche, des roten Blutlaugensalzes 28
 — von Dextrose in Lävulose 51. 82. 103. 144. 174.
 — von Peroxysäuren in Ketoxysäuren 429.
 Umlagerungsgeschwindigkeit, Abhängig-

- keit von der Katalysatorkonzentration 31. 33. 84.
- Umrechnungsfaktor des Eisentiters der Permanganatlösung auf den Mangantiter 457. 548.
- des Titers der Permanganatlösung gegenüber Natriumoxalat auf den Eisentiter 458.
- des Titers der Permanganatlösung gegenüber Natriumoxalat auf den Mangantiter 458.
- Umsatzvergrößerung und Katalysatormenge 551
- Umsetzung, pyrogene, von Borneol 882.
- pyrogene, von Dipenten 882.
- pyrogene, von Limonen 882.
- pyrogene, von Schwefelkohlenstoff mit Kohlensäure in der Verbrennungsröhre 881.
- pyrogene, von Schwefelwasserstoff mit Kohlensäure in der Verbrennungsröhre 881.
- pyrogene, von Tetramethyldiketozyklobutan 882
- Umsetzungen, pyrogene, bei der trockenen Destillation der Steinkohle 881.
- Umwandlung der dynamischen Isomeren des flüssigen Schwefels 547.
- der Oxydationshemmung in eine Oxydationsbegünstigung bei der Eisenverbrennung 485.
- des Autoxydators in Peroxyd als Ursache von Induktionen 577.
- des Chinolins in Methylketol 506. 507.
- des Pyridinrings in einen substituierten Pyrrolring bei der katalytischen Hydrierung des Chinolins 506. 507.
- des weißen Zinns in graues 533.
- eines Kohlenwasserstoffgemisches vom Typus des amerikanischen Petroleums in kaukasisches 502.
- eines Kohlenwasserstoffgemisches vom Typus des kaukasischen Petroleums in galizisches 502.
- oxydative, von Malerfarben unter dem Einfluß des Zinkweiß 548.
- reduktive, von Malerfarben unter dem Einfluß von Zinkweiß 548
- von Kohlenhydraten in Furfural siehe Furfuralbildung aus Kohlenhydraten.
- von Nitrilen in Imidoäther 205
- von Rohrzucker siehe Rohrzuckerumwandlung.
- von Wassergas in Leuchtgas nach Sabatier-Senderens 501
- von Zucker in Lavulnensäure 241.
- Umwandlungsgeschwindigkeit des Halogenkations 271. 272.
- Unbeständigkeit des Chromsaure-Oxal-
- skurekomplexes in Gegenwart von Reduktionsmitteln 583.
- Unfallbarkeit der Natriumsalze durch Platinchlorid 490.
- Universalapparat, gasanalytischer 816.
- Unterchlorigsäurenachweis 572. 573.
- Unterhalogenige Säure-Halogenreaktion 272. 273. 274.
- Sauer, Basendissoziation derselben 271. 272.
- Säuren, Sauredissoziation derselben 271. 272.
- Unterjodige Säure, amphoterer Charakter derselben 271.
- Säure, Einfluß ihrer Zersetzung in Jod und Jodsäure auf Starke 269.
- Säure-Jodidreaktion 273. 274.
- Säure, Wirkung auf Wasserstoffperoxyd 266.
- Säure, Zersetzung in Gegenwart von Alkali, Benzol, Chloroform, schwefeliger Säure, Stärke und Zinnchlorur 274
- Säure, Zersetzung in Jod und Jodsäure durch Salze (Jodide, Natriumkarbonat, Azetat, Thioisulfat und Sulfat) 269.
- Säure, Zersetzung in Jodid und Jodat 274.
- Unterphosphorigsäureoxydation 340.
- Untersalpetersäure-Ferrocyanalkaliumreaktion 348
- Untersalpetersäureoxydation durch Ozon 348
- Unterscheidung der fetten Öle 421 bis 423.
- der Hexamethylen- und Pentamethylenkohlenwasserstoffe durch Dehydrogenisationskatalyse 503.
- der Öle mittels der Reaktionswärme beim Behandeln mit konzentrierter Schwefelsäure 578
- der Öle und Fette durch katalytische Hydrierung 843.
- der trocknenden und nichttrocknenden Öle 424—426.
- der Wirkung von anorganischen Substanzen von der Blutwirkung auf das Guajak-Terpentinölgemisch 474. 475.
- des Antimon- und Arsenspiegels 578.
- des Phenacetins von Anilofebrin und Antipyrin 191
- des α -Thujens von den Terpenen mit Tetra- und Pentamethylenring 504
- spektroskopische siehe spektroskopische Unterscheidung
- von Aminen und Phenolen bei der Ligninreaktion 550.
- von Formaldehyd und Acetaldehyd 800.

Unterscheidung von Heroin und Morphin 572.

— von Karbonsäureestern und Sulfosäureestern 204.

— von Karbonsäuren und Sulfosäuren 208. 204.

— von Mandel-, Aprikosen- und Pfirsichkernöl mittels des Phloisgluzin-Salpetersäureagens 571.

— von Naturhonig und Kunsthonig siehe Naturhonigunterscheidung, Homganalyse und Fischeische Reaktion.

— von natürlichem und künstlichem Kampfer 562.

— von Pentose, Glukose und Glukuronsäure 222. 228. 224.

— von primären, sekundären und tertiären Alkoholen 411. 487. 511. 512.

— von primären, sekundären und tertiären Alkoholen mittels Eisen 411.

— von primären, sekundären und tertiären Alkoholen mittels Kobalt 411.

— von primären, sekundären und tertiären Alkoholen mittels Kupfer 411.

— von primären, sekundären und tertiären Alkoholen mittels Messing 411.

— von primären, sekundären und tertiären Alkoholen mittels Metalloxyden 411.

— von primären, sekundären und tertiären Alkoholen mittels Palladium 411.

— von primären, sekundären und tertiären Alkoholen mittels Platin 411.

— von primären, sekundären und tertiären Alkoholen mittels Zink 411.

— von Rohrzucker und Fruchtzucker von Laktose 286.

— von Traubensaft und Tresterbestandteilen 217.

— von Traubenzucker und Fruchtzucker durch die größere Reaktionsfähigkeit des letzteren 61. 287.

— von Tresterwein und Naturwein 217.

Unterschied des Filterversatzung im Sauerstoffstrom im Platin- und Porzellantiegel 351.

— der Reduktionsgeschwindigkeit der Molybdänsäure bei der Wasserstoffbehandlung im Platin- und im Porzellantiegel 351.

— der Trockendauer von Ölen, die mit weißer, und solchen, die mit schwarzer Farbe angerieben sind 549.

— zwischen natürlichem und künstlich synthetisiertem Erdöl 502.

Unterschiede der hydroaromatischen Ringsysteme bei der katalytischen Reduktion und der Dehydrogenisationskatalyse 508. 504.

Unterschiede der katalytischen Wirkung von Nickel und Kupfer 510. 511.

— in der Neutralsalzwirkung von Chloriden, Sulfaten, Nitraten usw. bei der Bromameisensäurereaktion 279.

— in der Neutralsalzwirkung von Chloriden, Sulfaten, Nitraten usw. bei der Esterkatalyse 279.

— in der Neutralsalzwirkung von Chloriden, Sulfaten, Nitraten usw. bei der Rohrzuckerinversion 279.

— in der Neutralsalzwirkung von Chloriden, Sulfaten, Nitraten usw. bei der Verseifung durch Basen 279.

— ungleicher Basen in ihrer Wirkung auf Dibrombernsteinsäure 284.

Unterschwefligsaures Natrium als Platingift 251.

Untersuchung organischer Stoffe nach Pfeiffer-Thurmann 490. 491.

— von Produkten und Halbfabrikaten von Zuckerfabriken 75. 76.

— von trocknenden Ölen 501.

Untertrihalogenige Säuren, Bildung derselben durch Addition von Halogen an unterhalogenige Säuren 272. 278.

— Säuren, Konstitutionsformel 275.

— Säuren, Umwandlung derselben in Halogenat 278.

Untertrijodige Säure siehe untertrihalogenige Säure.

Unvollständigkeit der Permanganatoxydation der Sulfite und anderer Schwefelverbindungen 465.

— der Permanganatoxydation der Sulfite und anderer Schwefelverbindungen, Vermeidung derselben 465.

Uran als Sikkativ 429.

Urannitrat, Verwendung bei der Fehlingsschen Zuckerbestimmung 65.

Urannitridbildung aus Urankarbid beim Überleiten von Sauerstoff-Wasserstoffgemischen 346.

Uranoxydammoniak, oxalsäures 552.

Uranoxydulsäurebestimmung in salzsaurer Lösung mittels Permanganat 455. 456.

Uransalzkatalyse der Wasserstoffperoxyd-Jodwasserstoffreaktion 250.

Uraneubchloroxydation bei der Uranebestimmung durch Permanganatbestimmung 456.

Uranwirkung auf die Reduktion von Stickstoff und Stickstoffsaurestoffverbindungen zu Ammoniak 346.

Ureometer siehe Nitrometer.

Urinfallung nach Kerner 63.

Uroerythrin 72.

Uromelamin 286.

Urophän 287.

Urosein 195.

- Urosein Chromogen 195.
 Uroseindarstellung 195.
 Urteritersubstanz 586.
 Uviollampe 549
 Uviollichtwirkung auf Leinol 437.
- Vakuumverfahren zur gleichzeitigen volumetrischen Bestimmung von Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff 899. 400.**
- Valentin-Tieftrunksche Methode der Schwefelbestimmung im Leuchtgas 324. 325.
- Valenzen, ungesättigte, als Ursache der Instabilität des Hypojodits im Entstehungszustand 275.
- d-Vahnisolierung 201. 202.
- Vanadin als Sikkativ 429
- Vanadinbestimmung in salzsaurer Lösung mittels Permanganat 455.
- Vanadinkatalyse der Wasserstoffperoxyd-Jodwasserstoffreaktion 250.
- Vanadinsäurewirkung auf die Oxalsäureoxydation 558.
- Vanadinschwefelsäure als Reagens auf Solanin 179.
- Vanadinschwefelsäurereagens siehe auch Mandelinsches Reagens.
- Vanadinwirkung, aktivierende, auf die Kohlenwasserstoffzersetzung mittels Eisen 412.
- Vanillin als Bestandteil des Lignins 567.
- Vanillin-Benzindichloridreaktion 567.
- Vanillin-Eiweißreaktion 562. 563.
- Vanillin-Formaldehydreaktion 555.
- Vanillin-Indolreaktion 562. 563.
- Vanillinsäure-ätherische Ölreaktion 562. 569.
- Vanillinsäure-Gerbstoffreaktion 561. 562.
- Vanillinsäure-Kampferreaktion 562.
- Vanillinsäure-Lavulosereaktion 561. 562.
- Vanillinsäure-Phenolreaktion 561. 568. 569.
- Vanillinsäure-Phlorogluzinreaktion 570.
- Vanillinsäure-Pyrogalloldimethylätherreaktion 568
- Vanillinsäure-Thymolreaktion 568.
- Vanillinsäurereagens 220. 561. 562. 568 569.
- Vanillin Skatolreaktion 562. 563.
- Vegetabilienwirkung auf die Zuckerverbrennung 473.
- Velasische Aldehydprobe 489.
- Veränderlichkeit des Diaminoarsenobenzols infolge des Gehalts an Fremdstoffen 309.
- von Bisulfitlösungen 216.
- Veränderlichkeit von Stoffen in Gegenwart von Sackstoffverbindungen 588.
- Veränderung der Mälerfarben im Licht 548
- der Oberflächenspannung der Zelle 531.
- der Oberflächenspannung des Quecksilbertropfens 531
- Verankerung der Wasserstoffionen an den Hydrolyten 290.
- Veraschung am Platindrath 351
- im Platinröhrchen bei nicht vom Filter ablesbaren Niederschlägen 350. 351.
- im Platintiegel 351. 352. 357.
- organischer Substanzen durch überhitzten Wasserdampf 486.
- organischer Substanz mittels Kobaltoxyd 498.
- organischer Substanzen 350 351. 352. 356 357 385. 486 498.
- organischer Substanzen im Platintiegel, Beschleunigung durch Silberpulver 352 357.
- organischer Substanzen mittels Bismutstein 357.
- organischer Substanzen mittels gepulvertem Silber 357.
- organischer Substanzen mittels Ferrinitrat 356.
- organischer Substanzen mittels Ferrioxyd 356.
- organischer Substanzen mittels kalzinirtem Magnesiumoxyd 357.
- organischer Substanzen mittels Platinmetallen 350 351 352. 356 357.
- organischer Substanzen mittels Platinschwamm 356.
- organischer Substanzen mittels Wismutnitrat 356.
- schwer verbrennlicher Körper in Platinschale und Platintiegel 352
- Veratrin Benzaldehydreaktion 561.
- Veratrin-Furfurolreaktion 229. 245.
- Veratrinnachweis 229. 245. 517 519.
- Veratrin Salzsäurereaktion 573.
- Veratrylamin-Kuprisalzeaktion auf Blausäure 408.
- Verbesserung der physikalischen Eigenschaften des Werkzeugstahls durch Titanzusatz 492.
- Verbindung von Kohlenoxyd mit der Kontaksubstanz als Ursache der Kohlenoxydvergiftung des Platins 344.
- von leicht oxydablen metallischen Verunreinigungen mit dem erregten Sauerstoff der Harzlebung als Ursache der Verzögerung der Guajakinkurbläuung mittels Quecksilber 529.
- Verbindungen, intermediäre, als Ursache

- von chemischen Zersetzungen und von Sauerstoffübertragungen durch Eisenwirkung 486
- Verbindungen, komplexe, zwischen Platin bzw. Palladium und dem zu reduzierenden Stoff 840.
- Verbrennung der Substanz bei der Schnellmethode von Dennstedt 368
 - des Gases nach der Wasserstoffabsorption bei der fraktionierten Verbrennung 380. 381
 - des okkludierten Wasserstoffs durch Einbringen des Palladiums in einen Luftstrom 329. 330.
 - elementaranalytische, mittels Eisenoxyd 485. 486.
 - elementaranalytische, mittels Kobaltoxyd 497. 498.
 - elementaranalytische, mittels verschiedenen Metalloxyden 379. 381. 397 bis 400. 485. 486. 497. 498.
 - fraktionierte 328—334. 342. 400.
 - fraktionierte, Anwendung bei Oelgas, Kohलगas, Sumpfgas, Bläsegas, Generatorgas usw. 381.
 - fraktionierte, Hemmung derselben durch Gase 380.
 - fraktionierte, Hemmung derselben durch Salzsäurespuren 380.
 - fraktionierte, mittels Kupferoxyd 400.
 - fraktionierte, von Wasserstoff, Kohlenoxyd, Isopentan und Methan mit Hilfe von Palladiumasbest 332. 342.
 - im Bajonettrohr 381.
 - im offenen Rohr 381.
 - im Platintiegel 351—354. 357.
 - in der kalorimetrischen Bombe von Petroleum 364.
 - in der kalorimetrischen Bombe von Saccharin 364.
 - induzierte 578.
 - mit Kupferoxyd in offenem Rohr 379.
 - organischer Substanzen mittels Kupferoxyd 397—400 (siehe auch organische Elementaranalyse.)
 - phosphorhaltiger Eiweißkörper nach Dennstedt 876. 876.
 - unvollständige, bei den älteren Methoden der organischen Elementaranalyse 398.
 - unvollständige, von hochprozentigen Eisen-Mangan-, Chrom- und Siliziumlegierungen im Sauerstoffstrom 498.
 - unvollständige, von hochprozentigen Eisen-Mangan-, Chrom- und Siliziumlegierungen nach Sarnström 498.
 - von Brauns 877.
 - von Eisen im Sauerstoffstrom mit dem Bleichromat-Kaliumchloratgemisch 484 (siehe feiner Eisenverbrennung).
- Verbrennung von Gasen an der Palladiumdrahtspirale 815.
 - von Gasen an der Platindrahtspirale 815
 - von Gasen im Platinrohr 315.
 - von Gasen in der Platinkapillare 315. 816.
 - von Gasen mit palladiumiertem Kupferoxyd 317
 - von Graphit 851. 852. 493.
 - von Graphit im Platintiegel 351. 352.
 - von Graphit im Platintiegel, Beschleunigung durch Silberpulver 352.
 - von Kohle im Platinkorb mit elektrischer Zündung 858.
 - von Kohle im Platintiegel 351. 352. 854. 357.
 - von Kohle mittels Kobaltoxyd 496. 497
 - von Kohle mittels Platinmetallen 351 bis 354. 356. 357.
 - von Kohlenwasserstoff 315—328. 378.
 - von Koks im Platintiegel 352.
 - von Koks im Platintiegel, Beschleunigung durch Silberpulver 352
 - von Leder mittels Kobaltoxyd 498
 - von Methan 318—328. 378.
 - von Methan, Beschleunigung durch Knallgas 323.
 - von Methan mittels Kupferoxyd 378
 - von Methan mittels Palladium 378.
 - von Methan mittels Platin 378
 - von Pyriten 371
 - von Schwefel im Leuchtgas zu Schwefelsäure 324—328.
 - von Schwefel in Kohlen im Platinkorb mit elektrischer Zündung 353.
 - von Schwefel in Mineralkohlen und Koks im Platintiegel 354.
 - von Schwefel in Steinkohlen in Gegenwart von Platinasbest 352.
 - von Schwefel in Steinkohlen in Gegenwart von Platindrahtnetzrollen 352
 - von Stickoxyd und Stickoxydul mit Wasserstoff in Gegenwart von Platin 346.
 - von Wasserstoff 313. 314. 316. 317. 329. 330.
 - von Wasserstoff zu Wasser unter dem Einfluß von Palladiumoxydul 329. 330.
 - von Zinnen 371.
 - von Zinkblende 371
- Verbrennungen, unvollständige, bei der Elementaranalyse 381. 382. 398.
- Verbrennungsbeschleunigung mittels Wismut 521.
- Verbrennungsproben 473. 474. 483. 484.
- von Sebade 483. 484
- Verbrennungsröhren aus Platin 861.
- Verbrennungsröhr, Beschickung beim Dennstedtverfahren 366. 367.

- Verbrennungsrohrprozesse, intermediäre 497.
- Verbrennungstemperatur, Herabsetzung derselben durch Palladium 317.
- Herabsetzung derselben für Acetylen 317.
- Herabsetzung derselben für Isobutylen 317.
- Herabsetzung derselben für Propylen 317.
- Herabsetzung derselben für Wasserstoff 317.
- Kontrollierung mit dem Thermoelement 498.
- von Äthylen 330.
- von Methan 330.
- Verbrennungswärme bei der Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff als Ursache der Oxydationsbegünstigung gleichzeitig anwesender Stoffe 323.
- des Wasserstoffs, Einfluß auf die Methan- und Äthanoxydation 330.
- Verbrennungszeit bei dem Verfahren von Breteau und Leroux 362.
- Verdaunende Kraft des Magensaftes in ihrer Beziehung zur Wasserstoffionenkonzentration 41. 118. 116. 117. 123 bis 125. 127. 128.
- Wirkung der an Eiweiß gebundenen Salzsäure 127. 128.
- Verdauung 1. 41. 118. 116. 117. 123 bis 125. 127. 128. 184. 192.
- Verdaunungsgemisch 184.
- Verdaunungsprodukte, Veränderung durch Fäulnisbakterien 192.
- Verdorbenheitsreaktion der Fette und Öle von Kreis 565—568. 579.
- Verdrängung des Kohlenoxyds aus seiner Verbindung mit Hämoglobin durch Massenwirkung des Sauerstoffs 460.
- des Manganoxyduls aus seiner Verbindung mit Mangandoxyd durch Massenwirkung des Zinkoxyds 460.
- Verdünnung, Einfluß auf die Resultate der Manganbestimmung 468.
- mit Stickstoff und Wasserstoff, Einfluß auf die Phosphoroxydationsfähigkeit des Sauerstoffs 538.
- Vereinfachte Elementaranalyse siehe Verfahren von Dennstedt.
- Vereinheitlichung der Lichtechtheitsprüfung 548. 549.
- Vereinigung von Wasserstoff und Sauerstoff durch den elektrischen Funken 314.
- von Wasserstoff und Sauerstoff durch Platin 313. 314.
- Veresterung siehe Esterbildung.
- der Borsaure 596.
- Verfahren der Elementaranalyse von Berthelot 363. 364. 365.
- der Elementaranalyse von Breteau und Leroux 362.
- der Elementaranalyse von Carrasco-Planchet 361. 362.
- der Elementaranalyse von Dennstedt siehe Verfahren von Dennstedt.
- der Elementaranalyse von Kopfer 357. 358.
- der Elementaranalyse von Levon 361.
- der Elementaranalyse von Milschack und Roth 362. 363.
- gasometrisches, der Chlorkalkbestimmung 266.
- gasometrisches, der Jodbestimmung 266.
- gasometrisches, der jodometrischen Säurebestimmung 266.
- von Beckurts, Vernon Haicourt, de Koninck für die quantitative Bestimmung der Nitrate mittels Zink-Eisenreduktion in alkalischer Lösung 499. 490.
- von Brunck für die Schwefelbestimmung in Kohle mittels Sauerstoff-ozonisierung durch Kobalt 496. 497.
- von Dennstedt 361. 362. 363. 365 bis 380.
- von Ditz und Margosches zur Bestimmung von Jodiden neben Bromiden oder Chloriden 586. 587.
- von Engler zur Herstellung von Petroleum 502.
- von Jacobsen und Graebe zur Prüfung von schwefelhaltigen organischen Substanzen auf Stickstoffgehalt 488.
- von Kopfer zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Substanzen 557—559.
- von Ledebur für die Kohlenstoffbestimmung in Eisen und Eisenlegierungen 498. 499.
- von Sabatier-Senderens 500—511.
- von Sabatier-Senderens zur Herstellung von Petroleum 502.
- von Sabatier-Senderens zur Herstellung von Petroleumbestandteilen 502. 503.
- von Sarnstöm 498.
- von Schmitt für die Nitratbestimmung mittels Zink-Eisenreduktion in saurer Lösung 491. 492.
- zur Trennung von Fettsäuren und Harzsäuren 200. 201.
- Verfälschung des Honigs mit Invertzucker 238—241.
- des Leinöls, Nachweis derselben 426. 430. 434. 435.

- Verfälschung des Olivenöls mit Arachnöl 570. 571.
- von Leinölrüssen mit Harzölen 434. 435
 - von Leinölrüssen mit Harzölen, Nachweis derselben 434. 435
 - von Ölen, Nachweis durch die Mauthenzzahl 576.
- Verfärbung der Silberhalogenide im Licht 547.
- von Jodkaliumlösungen im Licht 553. 554.
- Vergärbbarkeit der Dextrine 150. 151. 153. 154.
- der Dextrine durch Bierhefe 151. 153.
 - der Dextrine durch Preßhefe 151. 153. 154.
 - der Dextrine durch Saccharomyces Pombe 151.
 - der Dextrine durch Weinhefe 151. 153. 154.
- Vergärung der Stärke 166.
- des Milchsuckers, Hemmung derselben durch Fluoride 811.
 - des Zuckers 81. 200. 254.
- Vergasung der Substanz bei der Schnellmethode von Dennstedt 368.
- Vergasungsrohr von Dennstedt 368.
- Vergiftung des Blutes durch Blausäure 546.
- des Nickels durch Schwefel, Halogen, Thiophen 509
 - des Palladiums durch arsenhaltige Stoffe 342.
 - des Palladiums durch Kohlenoxyd 317. 350. 341.
 - des Palladiums durch phosphorhaltige Stoffe 342.
 - des Palladiums durch schwefelhaltige Stoffe 342.
 - des Platins durch Kohlenoxyd 343. 344.
 - von Eisensalzen 545.
 - von Kupfer bei katalytischen Hydrogenationen 419
 - von Platinsulfatlösung durch arsenige Säure 422.
- Vergleich der Reduktionswirkung des Nickels mit derjenigen verwandter Metalle 509. 510. 511.
- Vergleichspunkte zwischen Oxydation und Sikkativen 438.
- Verhältnis von Chlorkalium und Chlornatrium im Meerwasser 294.
- von Pentosen und Methylpentosen in Naturwein 217.
 - von Pentosen und Methylpentosen in Traubensaft 217.
 - von Pentosen und Methylpentosen in Tresterbestandteilen 217.
- Verhältnis von Pentosen und Methylpentosen in Tresterwein 217.
- zwischen Alkali und weinsaurem Kupferoxyd, Einfluß desselben auf die Haltbarkeit von Fehlings Reagens 75.
- Verhinderung der Filterpassage durch Beeinflussung des kolloiden Zustands von Niederschlägen 80
- der Grünfärbung der Wasserstoffflamme bei der Dussardchen Phosphorprobe durch Antimon, Arsenik und Schwefelwasserstoff 542.
 - der Jodstärkeaktion im Harn durch jodbindende Substanzen 480
 - der Mitfällung des Eisens bei Schwefelsäurebestimmungen durch Komplexbildung mit organischen Säuren 526
 - der Mitfällung des Eisens bei Schwefelsäurebestimmungen durch Reduktion mit granuliertem Zink 528. 527.
 - der Mitfällung des Eisens bei Schwefelsäurebestimmungen durch Reduktion mit Hypophosphit 526.
 - der Mitfällung des Eisens bei Schwefelsäurebestimmungen durch vorherige Ausfällung mittels Ammoniak 526
 - des Auftretens der Absorptionsbände bei dem spektroskopischen Galaktosenachweis durch die Naphtoresorzinreaktion in Gegenwart von Fruktose 282. 283.
 - des Platteneffekts des Sublimats durch Doppelsalzbildung mit Kochsalz 532
 - plötzlicher Vergasung bei der Schnellmethode von Dennstedt 369.
- Verkupferung von Zink 384.
- Vermehrung der Dissoziation von Säuren durch Neutralsalz 281.
- der Oxydationsgeschwindigkeit von Zucker in Berührung mit Metallen 433. 434
 - der Peroxydbildung in Gegenwart von Schwefelsäure 576. 577.
 - der Sauerstoffbeständigkeit von Metallen in Berührung mit Zucker 433. 434.
 - von Oxydationswirkungen der Kupfosalze durch Zyanide oder Blausäure 405—407.
- Vermeidung der Mitfällung des Manganoxyduls bei der Permanganattitration des Mangans bei der Arbeitsweise von Deß 462. 463.
- der Mitfällung des Manganoxyduls bei der Permanganattitration des Mangans bei der Arbeitsweise von Donath und Schöffel 461. 462.
 - der Mitfällung des Manganoxyduls bei der Permanganattitration des Mangans bei der Arbeitsweise von W. M. Fischer 461.

- Vermeidung des zu niedrigen Ausfalls der Resultate bei der Sulfittitration mittels Permanganat 465.
- von Fehlerquellen bei der Elementaranalyse nach Dennstedt 372—377
- Verminderung der Esterkatalyse mittels Schwefelsäure durch Sulfate 287.
- der Löslichkeit des Schwefelzinks in Schwefelsäure durch Sulfate 287.
 - der Reaktionsgeschwindigkeit der Permanganat-Oxalsäurereaktion durch die Komplexbildung der Oxalatanionen 446.
 - der Rechtsdrehung von Raffinose siehe Rotationsverminderung der Raffinose.
 - der Rohrzuckerinversion mittels Schwefelsäure durch Sulfate 287.
- Verpuffung explosibler Gasgemische bei der Verbrennung leichtsiedender Stoffe nach Dennstedt 372, 378.
- Verpuffungsmethode bei der Oelgasanalyse 331
- Versagen der Kohlenoxyd- und Kohlen-säurereduktion mittels Platin 845.
- Verschärfung der Campanischen Zuckerprobe mittels Kochsalzlösung 288, 289.
- der Eiweißreaktion von Adamkiewicz durch Kochsalz 298.
 - der Morphin Furfurolreaktion durch Bromwasser 290.
 - der Nylanderschen Reaktion durch Platinchlorid 385.
 - der Reichelschen Oxanprobe durch Eliminierung des Wassers 220
 - des Azetessigsäurenachweises durch Kochsalz 297.
 - des Endpunkts bei Zuckerbestimmungen 65, 66.
 - des Nitratsnachweises durch die Indigoprüfung mittels Kochsalz 297.
 - des Nitratsnachweises von Gries durch Ammoniumazetat 297
- Verschwinden der Färbung beim Eisennachweis von Mouneyrat durch anorganische Salze 585.
- der Färbung beim Eisennachweis von Mouneyrat durch Mineralsäuren 585.
- Verseifung, Abhängigkeit von der Konstitution des Esters 204—206
- der Acetylglykolsäure 284
 - der α -Brombuttersäure 284
 - der Dibrombernsteinsäure 284.
 - von Karbonsäureestern 204
 - von Methylazetat durch das hydrolytisch gespaltene Wasser 256
 - von Nitrilen 205
 - von Sulfonsäureestern 204
- Verseifungsgeschwindigkeit, Anwendung zur Unterscheidung von Sulfonsäure- und Karbonsäureestern 204.
- Verseifungsgeschwindigkeit von Methylazetat durch Hydroxylionen 256.
- von Methylazetat durch Wasserstoffionen 256
 - Wechsel bei der Wassereinwirkung auf Methylazetat 256.
- Verseifungskonstante der Benzoesäure-ester 204.
- der Sulfonsäureester 204.
- Verstärkung der Esterkatalyse mittels Salzsäure durch Chloride 287
- der Guajakbläuung durch Beimi-schung fremder Metalle zum Queck-silber 580.
 - der Kohlensäure durch Neutralsalz 281.
 - der Lichtveränderlichkeit von Maler-farben durch Zusätze 548.
 - der Löslichkeit des Schwefelzinks in Salzsäure durch Chloride 287
 - der Rohrzuckerinversion mittels Salz-säure durch Chloride 287.
 - der Säurewirkung durch Neutralsalze mit gleichnamigem Ion 287.
 - der Säurewirkung durch Neutralsalze ohne gleichnamiges Ion 287.
 - der Säurewirkung gegenüber Methyl-orange durch Chloride 287.
 - der Stickstoffreaktion durch Eisen-chlorid siehe Eisenchloridwirkung auf die Stickstoffreaktion
- Verteilungsversuche von Jakowkin 264
- Verunreinigung der Wolftramsäure durch Molybdansäure 519.
- organischer Substanzen und Licht-veränderlichkeit 547, 548.
 - von Alkalihydraten mit organischen Stoffen als Ursache von Fällungs-hinderungen beim Kupfer 595
 - von Ammoniak mit organischen Stoffen als Ursache von Fällungs-hinderungen beim Aluminium 595.
- Verwandtschaft der Schwefelreduktion in Gegenwart von heißem Platinasbest mit der Stickstoffreduktion beim Kjeldahlverfahren 327.
- Verwechslung von Pentosen mit gepaar-ter und freier Glukuronsäure 220, 221, 224
- Verwendung von Kupferoxydammoniak in der Technik 99.
- Verwertung von Erdgas 333.
- Verzögerer von Hydroxylionenkatalysen als Beschleuniger von Wasserstoff-ionenkatalysen 289.
- Verzögerung der Kobaltnitratkatalyse von Hypobromitlösungen durch Lithiumchlorid, Zinnchlorid, Kalium-nitrit, Kaliumcyanid, Natriumsulfid, Natriumkarbonat sowie Hydroxylionen 499.

- Verzögerung der Mangandioxydfällung, Einfluß auf die Resultate der Manganbestimmung 463.
- der Permanganatentfärbung zu Anfang der Reaktion 445. 446.
 - der Permanganatentfärbung zu Ende der Reaktion 445. 446.
 - der Spaltung des Oxalsäurephenylhydrazons durch Wasserstoffionen 255—257.
 - der Sulfonsäureesterverseifung durch Wasserstoffionen 204.
 - des Reaktionsverlaufs der Permanganatreduktion bei Stoffen, die nur bis zum Manganoxyd reduzieren 442. 443.
 - von Reduktionsproben des Traubenzuckers durch Verdünnung des Harns 586.
- Verzuckerung der Stärke durch Säuren 2. 104. 168—171. 177. 222.
- des Glykogens 104. 171—176.
- Vieldeutigkeit der Braunungsreaktion blausäurehaltigen Blutes durch Wasserstoffperoxyd 545
- der Guajak-Kupferreaktion 404. 405.
 - der Phenolphthalein-Kupferreaktion 408.
 - der Schonbein-van Deenschen Blutreaktion und ihrer Modifikationen 478 bis 478.
 - der Wasserstoffperoxydreaktion mit α -Naphthylamin und Kochsalz 298.
 - des Blutnachweises durch die Zuckerverbrennungsprobe 478.
 - des Blutnachweises mittels des Guajak-Wasserstoffperoxydgemisches 478.
 - des Nachweises ätherischer Öle durch die Hemmung der Phosphoroxydation 538.
- Viktorinablauf, Anwendung zur Messung der Lichtwirkung 548.
- Villavechia-Fabrische Modifikation der Baudouinschen Reaktion 246. 247.
- Violettärfärbung von Baumwollsaamenöl mit Resorzin-Salpetersäure 571
- von Erdnußöl mit Resorzin-Salpetersäure 571.
 - von Leinöl mit Resorzin-Salpetersäure 571.
 - von Mandelöl mit Resorzin-Salpetersäure 571.
 - von Mohnöl mit Resorzin-Salpetersäure 571.
 - von Nußöl mit Resorzin-Salpetersäure 571.
 - von Pfirsichkernöl mit Resorzin-Salpetersäure 571.
 - von Ranzinöl mit Resorzin-Salpetersäure 571.
- Violette Kupferlösung 75.
- Viskosimetrische Untersuchung von Honig 186. 187.
- Viskositätsherabsetzung wäßriger Lezithinemulsionen durch Salze 292.
- Vitalische Jodoformprobe 45
- Modifikation der van Deenschen Blutprobe 477.
- Vitalisches Reagens auf Opiumalkaloide 574.
- Volhard Freseniuscher Absorptionsapparat siehe Absorptionsapparat.
- Volhardsche Absorptionsgefäße 327.
- Volhardsches Kölbchen, Anwendung bei der Schwefelbestimmung in Pyriten 371.
- Prinzip der Manganbestimmung 456 bis 463.
- Volumverminderung bei der Hydrolyse der Stärke 168.
- bei der Hydrolyse von Aethylazetat 168.
 - bei der Hydrolyse von Albuminen 168.
 - bei der Hydrolyse von Peptonen 168.
 - bei der Hydrolyse von Rohrzucker 168.
- Vorkommen, gemeinsames, von Oxydasen und Reduktasen 580.
- gleichzeitiges, von Aldehyden und Peroxyden 580.
- Vorrichtung zum Anzeigen von Leuchtgas 328.
- Vorschrift für den Azetessigsäurenachweis im Harn 297
- für den Blutnachweis mittels Benzidin 478.
 - für den Canlophyllinnachweis 576.
 - für den Glyoxalsäurenachweis 564. 565.
 - für den Indolnachweis in gefäulten Erweibungen 559.
 - für den Morphinnachweis mittels des Marquasschen Reagens 556. 557.
 - für den Nachweis kleiner Eisenmengen von Mouneyrat 585.
 - für den Nachweis von Methylalkohol in Aethylalkohol 558. 559.
 - für den Nachweis von Proteinstoffen 558.
 - für den Nachweis von Salzylsäure in Milch 562.
 - für den α -Naphtholnachweis in β -Naphthol 588.
 - für den Schönbeinschen Blausäurenachweis von Eckmann 402. 403.
 - für den Schönbeinschen Blausäurenachweis von Ganassini 407.
 - für den Schönbeinschen Blausäurenachweis von Link und Möckel 407.

- Vorschrift für den Schönbeinschen Blausäurenachweis von Renard 407.
- für den Schönbeinschen Blausäurenachweis von Schaer 404—406
 - für den Schönbeinschen Blausäurenachweis von Thury 408.
 - für den Schönbeinschen Blausäurenachweis von Weehuizen 408
 - für die Ausführung der Bellerschen Reaktion 571.
 - für die Bestimmung des Gesamtstickstoffs in Düngemitteln mittels Zink-Eisenreduktion in saurer Lösung 492.
 - für die Bestimmung von Alkohol in Essenzen und medizinischen Präparaten 299. 300
 - für die Bestimmung von Milchsucker neben Rohrzucker 311.
 - für die Eisenoxydation bei der Titerstellung des Permanganats 453
 - für die Formolbildung 560
 - für die Herrichtung und Verwendung der Sauerstoffverbrennungspette 539 540
 - für die Herstellung der Arsenigsäurelösung für die Uebermangansäuretitration 390. 391
 - für die Herstellung der farblosen Molybdänsäurelösung für die Messung der Lichtintensität 551.
 - für die Herstellung von Cerdioxyd 519.
 - für die Kombination des Lösungsverfahrens durch Jodwasserstoffbegünstigung mit der jodometrischen Eisenbestimmung 588.
 - für die Prüfung von Terpentinöl auf Kienöl 578.
 - für die Quecksilberbestimmung im Harn 253.
 - für die Schwefelbestimmung in Kohle 353.
 - für die Trennung des Platins von Gold, Iridium und Osmium 385 386.
 - für die Trennung des Platins von Gold, Iridium, Osmium, Rhodium und Ruthenium 388. 389.
 - für die Trennung des Titans von den übrigen Metallen 493
 - für die Vanadintitration mit Permanganat 455
 - von Bishop für die Prüfung der Öle 488. 489.
 - von Brunck für die Schwefelbestimmung in Kohle 496. 497.
 - von Classen für die Trennung von Strontium und Barium 292.
 - von Deiss für die Permanganattitration des Mangans 462. 468.
 - von Deniges zum Nachweis von Weinsäure in Zitronensäure 421.

- Vorschrift von Devarda für die Nitratreduktion 418.
- von Donath für den Morphinachweis 574.
 - von Waldemar Fischer für die Permanganattitration des Mangans 461
 - von Fox zur Bestimmung der wahren Sauerstoffzahl 433
 - von Ibbotson und Howden zur Bestimmung von Chrom in Stahl 392.
 - von Kempf für die Sauerstoffbestimmung in Persulfaten 894.
 - von Kobelt zur Herstellung des Phosphorsalzsaureagens 569 570.
 - von Ledebur für die Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen und Eisenlegierungen durch Verbrennung mittels Kobaltoxyd 498. 499.
 - von Ledebur für die Manganbestimmung in Erzen durch Permanganattitration 458. 459.
 - von Ledebur für die Titerstellung des Permanganats mit Natriumoxalat für die Manganbestimmung 458.
 - von Lippert für die Prüfung der Öle auf Trockenfähigkeit mit Kupferpulver als Sikkativ 482.
 - von Lavache für die Prüfung der Öle auf Trockenfähigkeit mit Blei als Sikkativ 480. 482.
 - von Meineke für die Manganbestimmung mittels Permanganattitration 459 460.
 - von Melzer für die Identifizierung von Alkaloiden und Glukosiden 560. 561.
 - von Milbauer für die Sulfititration mittels Permanganat 465. 466.
 - von Erich Müller und Wegelin für die Verwendung des Kupfersulfats als Aktivator des Zinks bei der Bestimmung von Ferriessen mit KMnO_4 414.
 - von Philips zur Bestimmung von Chrom in Stahl 393
 - von Schmitt für die Nitratreduktion mittels Zink-Eisen in saurer Lösung 491. 492.
 - von Schönbein zur Prüfung des Metallsiegels bei der Eisenprobe 578.
 - von Serger für die Ausführung der Lapochiomreaktion 517. 518.
 - von Procter Smith für die Manganbestimmung in Roheisen oder Stahl 390 391.
 - von Procter Smith für die Manganbestimmung in Roheisen oder Stahl, Modifikation derselben von Kunze 391.
 - von Procter Smith für die Manganbestimmung in Roheisen oder Stahl,

- Modifikation derselben von Ledebur 892.
- Vorschrift von Procter Smith für die Manganbestimmung in Roheisen oder Stahl, Modifikation derselben von Rubricus 891
- von Procter Smith für die Manganbestimmung in Roheisen oder Stahl, Modifikation derselben von Stehmann 892.
- von Procter Smith für die Manganbestimmung in Roheisen oder Stahl, Modifikation derselben von Walteis 892.
- von Straub für die Bestimmung von Phosphor in Phosphorölen 409. 410.
- von Tollens für die Pentosebestimmung 218—215. 222. 223
- von Walters zur Bestimmung von Chrom in Stahl 892. 898.
- von Williams für die Bestimmung des organischen N und C in Wasser 415
- von Williams für die Bestimmung von Salpetersäure in Wasser 415.
- von Wolf für die Manganbestimmung nach Volhards Prinzip 456.
- von Zimmermann für die Uranoxydulalsäuretitration mit Permanganat 455. 456.
- zur Bestimmung von schwefliger Säure in bikarbonathaltiger Lösung 276.
- Vorschriften für den Blutnachweis 250.
- für den Eiweißnachweis 252. 582 bis 584
- für den Formaldehydnachweis in der Milch 555. 556.
- für den Galaktosenachweis in Gegenwart von Fructose 232. 238.
- für den Glukuronsäurenachweis 224.
- für den Indolnachweis 563 564. 565.
- für den Pentosenachweis 218—220. 224.
- für den Skatolnachweis 563—565.
- für die Ausführung der Baudouinschen Reaktion siehe Baudouinsche Reaktion.
- für die Ausführung der Fieheschen Reaktion 238—240.
- für die Ausführung der Seliwanowschen Reaktion 143—145. 243.
- für die Bestimmung der Jodzahl 425. 427.
- für die Bestimmung von Eiweiß 251
- für die fraktionierte Verbrennung 829 bis 834.
- für die fraktionierte Verbrennung von Brunck 832. 833.
- für die fraktionierte Verbrennung von Hempel 829—831. 833.
- Vorschriften für die fraktionierte Verbrennung von Phillips 831. 832.
- für die fraktionierte Verbrennung von Winkler 831. 832.
- für die maßanalytische Eisenbestimmung 453 454.
- für die Methanbestimmung siehe Methanbestimmung
- für die Nitratbestimmung mittels Zink-Eisenreduktion in alkalischer Lösung von Beckurts 490.
- für die Nitratbestimmung mittels Zink-Eisenreduktion in alkalischer Lösung von Verpon Harcourt 489 490
- für die Nitratbestimmung mittels Zink-Eisenreduktion in alkalischer Lösung von de Koninck 489 490.
- für die Pentosebestimmung 212—216.
- für die Schwefelbestimmung im Leuchtgas 324—328.
- für die Verdorbenheitsprüfung von Fetten und Ölen von Kries 566. 579.
- für die vereinfachte Elementaranalyse nach Dennstedt 366—370. 876. 877.
- von Baumann für die Wertbestimmung des Braunsteins 468. 470
- von Bothamley und Thompson für die Chloratreduktion mittels des Kupferzinkpaares 417. 418
- von Donath und Schoeff für die Manganbestimmung mittels Permanganattitration 459. 460. 461.
- von Ulsch für die Nitrat- und Nitritbestimmung 416. 417
- Vorteile der Anwendung von Kupfer als Reduktionskatalysator 510. 511.
- der Anwendung von Nickel als Reduktionskatalysator 510. 511
- Vorzug der Natronlauge vor der Kalilauge bei der Nitratbestimmung 490.
- des Kaliumkarbonats vor dem Natriumkarbonat zur Ausfällung des Kadmiums 527
- Vorzüge des Blondlot-Dussardschen Methode 542. 543
- der Zitronensäure vor der Weinsäure bei der Verhinderung von Mitfällungen bei der Phosphorsäurebestimmung 594.
- des Dennstedtverfahrens 365. 377. 378.
- des Kobaltoxyds als Katalysator bei der Elementaranalyse 497.
- des Nickels vor anderen Reduktionskatalysatoren 495. 510.
- des Phlorogluzins bei der Ausführung der Kreisschen Reaktion 566. 567
- Wachstumshemmung durch Aluminium 469.
- durch Mangan 469

- Wachstumssteigerung durch Aluminium 469.
 — durch Mangan 469.
 — von Cholera- und Vibrio-Metschnikoffkulturen in Gegenwart von Hämatin 478.
 Wanderungsgeschwindigkeit des Hydroxylions, Wirkung auf Kolloide 29. 30.
 Wangerinsche Narkotinprobe 229. 244. 245.
 Waschflaschen für Wasserstoff 508.
 Wasserabsorption bei der Elementaranalyse 361.
 — durch Chlorkalzium 399. 400.
 Wasserabspaltung aus Aldehyden 567.
 — aus primären, sekundären und tertiären Aminen 520. 567.
 — aus tertiären Alkoholen 210. 412.
 — intramolekulare 198. 199. 212. 221. 230. 281. 246. 255—257. 412.
 — intramolekulare, aus dem undissoziierten Oxaleisigsäurephenylhydrazon 255. 256. 257.
 Wasserabspaltungen 80. 38. 39. 198 bis 249. 255—257. 412. 520. 567.
 Wasseraddition an Azetylen 420.
 Wasseranlagerungen siehe Hydrolyse
 Wasserbestimmung siehe Bestimmung von Wasser.
 Wasserbildung aus tertiären Alkoholen bei der katalytischen Spaltung mittels Kupfer 412.
 Wasserdampfwirkung auf die Salpetersäurebildung aus Untersalpetersäure mittels Ozon 343.
 Wassergas 318. 501. 511. 584.
 Wassergasanalyse mittels Palladiumschwarz 316.
 Wassergas, Anwendung an Stelle des Wasserstoffs bei katalytischen Hydrierungen 511.
 Wassergasumwandlung in Leuchtgas nach Sabatier-Senderens 501.
 Wasserstoff, nachweisende 543.
 Wasserstoffabsorption 329—331. 334. 335. 341—343. 508.
 — mittels Palladium 329. 330. 331. 334. 335. 341—343.
 Wasserstoffabsorptionsmittel 329—331. 334. 335. 341—343.
 Wasserstoffabspaltung aus locker gebundenen Wasserstoff enthaltenden Verbindungen als Folge des Wasserstoffanziehungsvermögens des Palladiums 338. 339.
 — katalytische 338. 339. 486—488. 511 bis 513.
 Wasserstoffabspaltungen und Wasserstoffübertragungen mittels Eisen 486. 487. 488.
 Wasserstoffangreifbarkeit durch Kaliumpermanganat 334.
 Wasserstoffanlagerung an ungesättigte Säuren, Kontrollierung durch die Aetherrifikationsdaten 210.
 — katalytische, siehe Reduktion.
 Wasserstoffanziehungsvermögens des Kupfers 338.
 — des Nickels 338.
 — des Palladiums 338.
 — des Platins 338.
 — als Ursache von Hydrierung und Dehydrierung durch diese Metalle 338.
 Wasserstoffapparate für den Phosphornachweis 541. 542. 544.
 Wasserstoffaufnahme-fähigkeit des Palladiums 329—331. 334. 335. 338. 341 bis 343.
 Wasserstoffbestimmung bei der fraktionierten Verbrennung 330. 331.
 — bei der Trennung von Kohlenwasserstoffen durch Absorption mittels kolloidalem Palladium 334. 335. 341—343.
 — bei wasserstoffentwickelnden Reaktionen 343.
 — gasanalytische 316.
 — in einem Wasserstoff-Luftgemisch 341.
 — in einem Wasserstoff-Sauerstoffgemisch 341.
 — in organischen Substanzen siehe organische Elementaranalyse.
 — in Wasserstoff-Kohlenoxydgemischen 341.
 — in Wasserstoff-Kohlenwasserstoff-Kohlenoxyd-Kohlensauregemischen (Leuchtgas) 342.
 — in Wasserstoff-Paraffinkohlenwasserstoffgemischen 342.
 — mittels der kalorimetrischen Bombe 338. 364.
 Wasserstoffbildung bei der Ameisensäure-spaltung 512.
 — bei der katalytischen Spaltung von primären und sekundären Alkoholen mittels Kupfer 412.
 — bei der pyrogenetischen Kohlenwasserstoffersetzung 412.
 — durch Säureanhydridspaltung 522.
 Wasserstoffdarstellung aus Kohlenwasserstoffen 412.
 — durch Erhitzen von wasserstoffbeladenem Palladium 343.
 Wasserstoffdefizit 415—417.
 Wasserstoffdruck, Einfluß auf den Reduktionsverlauf mittels Palladium als Katalysator 337. 338.
 Wasserstoffeliminierung mittels Palladiumabsorption zur Reinigung von Gasen 343.
 Wasserstoffentwicklung, Aktivierung der

- selben durch Kupfersulfat 382—384. 413
- Wasserstoffentwicklung, Aktivierung derselben durch Platin 382—384. 413.
- aus einem Gemisch von Zink und Eisen mit Kalilauge 489.
 - bei der Bildung von Ameisensäure aus Formaldehyd 48.
 - bei der Einwirkung von Säure auf Metall 252.
 - durch das Zink-Säuregemisch, Anregung derselben durch Kupfersulfat 383. 384
 - durch das Zink-Säuregemisch, Anregung derselben durch Platinchlorid 383. 384
 - durch das Zink-Säuregemisch, Anregung derselben durch Verkupferung des Zinks 384.
 - mittels Zink und Schwefelsäure 537. 544.
- Wasserstoffammengruinfärbung bei der Phosphorprobe von Blondlot-Dussard 542. 543.
- bei der Phosphorprobe von Dussard 541.
- Wasserstoffionenaddition, intermediäre, bei Hydrolysen 181
- Wasserstoffionenbestimmung, jodometrische 116. 117.
- durch Diazoesäuregsterspaltung 129 bis 132 255.
 - durch die Säurehemmung der alkoholischen Gärung 254.
 - durch Inversion und Esterspaltung 41. 113 116 118—126. 128 129. 196. 255.
 - durch Oxalessigsäurephenylhydrazonspaltung 255—257.
- Wasserstoffionenbindung durch Zinkoxyd 457
- Wasserstoffionengehalt in seiner Beziehung zur verdünnenden Kraft des Magensaftes 41 113. 116. 117. 123—125. 127. 128.
- Wasserstoffionenkatalysen siehe Beschleunigung und Verzögerung durch Säuren sowie Wasserstoffionenwirkung.
- Wasserstoffionenkonzentration, Bedeutung für die Reaktionsgeschwindigkeit der durch Säuren beschleunigten Prozesse 284.
- Einfluß bei der Bestimmung von Jod, Brom, Chlor und Chlorat 252.
 - Wirkung auf Reduktion zu Arsen durch Stannochlorid 29.
- Wasserstoffionennachdissoziation aus schwach dissoziierten Säuren und sauren Salzen 254.
- Wasserstoffionenoptimum für die Beeinflussung der Gallussäure-Perioksulfatreaktion 575.
- für die Beeinflussung fermentativer Vorgänge 575.
- Wasserstoffionenvermehrung durch die Einwirkung von Neutralsalz auf Säuren 281.
- Wasserstoffionenwirkung auf Apotropin 197.
- auf Cerebroside siehe Lipide.
 - auf Colchicin 198.
 - auf Colchicin 197. 198. 259. 260..
 - auf das Leberferment 173. 174.
 - auf das Rosten des Eisens 252.
 - auf den Diazoesäuregester 129—182 310.
 - auf Dextrin 104. 149—152. 155. 157.
 - auf Diastase 164 170.
 - auf die Alkoholgefällung des Glykogens 175.
 - auf die alkoholische Gärung 254.
 - auf die Esterbildung 207
 - auf die Esterspaltung 32 107. 113 bis 117. 122. 123. 125. 128. 196 205. 255. 256.
 - auf die Fällungsbedingungen des Eiweiß 293.
 - auf die Geschwindigkeit der Permanganat-Oxalsäurereaktion 448.
 - auf die Halogenat-Halogenidreaktion 586. 587
 - auf die Halogenkationenbildung aus unterhalogenen Säuren 271.
 - auf die Harnstoffhydrolyse 43.
 - auf die Isomaltoseresynthese 156
 - auf die Kobaltnitratkatalyse von Hypobromitlösungen 499.
 - auf die kolloidale Lösung organischer Colchizinsalze 259. 260
 - auf die Ladung des Eiweiß 292.
 - auf die Löslichkeit des Goldes siehe Säurewirkung.
 - auf die Mandelsäurenitrilbildung und Zersetzung 28. 104. 105.
 - auf die Multirotation 31. 33.
 - auf die Oxalessigsäurephenylhydrazonspaltung 255—257.
 - auf die Oxydation der Salze des Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffs 587.
 - auf die Permanganat-Halogenidreaktionen 587.
 - auf die Protokatechusäure-Eisenreaktion 260.
 - auf die Reaktionsordnung des Manganoxydzerfalls 446
 - auf die Struktur des Mangansuperoxydniederschlags 461
 - auf die Umwandlung des Albumins in Protein 48.

- Wasserstoffionenwirkung auf die Wertigkeitsstufen des Arsens 29.
- auf die Zuckeroxydation 55. 56
 - auf Digitalin 179 229. 235.
 - auf Digitoxin 198.
 - auf Eiwirkkörper 43. 181. 183—185. 292 298.
 - auf Fruchtzucker 236—244
 - auf Furfurolreaktionen 244. 249.
 - auf Glykogen 104 171—176.
 - auf Glykoxide 104. 105. 178—181.
 - auf Invertin 102.
 - auf Invertzucker 238—242.
 - auf Lipide 196 197
 - auf Maltose 145. 146.
 - auf Methylazetat 256.
 - auf Milchsucker 104. 139. 145.
 - auf organische Kondensationsreaktionen 88. 198—249.
 - auf Oxydationen 27. 30 587.
 - auf Pentosane siehe Pentosanhydrolyse
 - auf Peroxydase 102.
 - auf Phosphatide siehe Lipide.
 - auf Polysaccharide 104—108. 118. 115 bis 129. 132—178 200 222. 236. 230. 231. 239.
 - auf Raffinose 146—149
 - auf Rohrzucker 104. 106—108. 118. 115—129. 132—144 146—170 174 175. 177 239.
 - auf Salzin siehe Säurewirkung auf die Salzinspaltung und Salzinspaltung.
 - auf Säureamide 181—183.
 - auf Stärke 104. 158—171 177. 222
 - auf Substitutionen 43. 44.
 - auf Umlagerungen 27 144.
 - auf Zellulose 160. 161. 168. 177 222.
 - im Honig 240 242
- Wasserstoff-Kohlendioxydreaktion 508.
- Wasserstoff-Kohlenoxydreaktion 508
- Wasserstoff-Kohlenstoffreaktion 508.
- Wasserstofflösungsmittel 329—331 334. 335. 338.
- Wasserstofflösungsvermögen als Ursache der Oxydationswirkungen des Palladiums 835. 838.
- Wasserstoff-Molybdänsulfidreaktion 850
- Wasserstoff-Molybdänsäurereaktion 850.
- Wasserstoff-Molybdänsulfidreaktion 850
- Wasserstoffokklusion durch fein verteiltes Palladium 329.
- durch kolloidales Palladium 334. 335.
 - durch Palladiumasbest 331
 - durch Palladiumdrabt 331.
 - durch Palladiumoxydul enthaltenden Palladiumschwamm 334.
- Wasserstoffokklusion durch Palladiumschwarz 334.
- Wasserstoffokklusionsvermögen als Ursache der Fähigkeit von Metallen zur katalytischen Hydrierung 501.
- des Palladiums 329—331. 334. 335.
 - Steigerung durch die Reaktionswärme der Wasserstoffverbrennung 329.
- Wasserstoffoxydation durch Palladiumoxydul 329 330
- Einfluß derselben auf die Methanverbrennung 330.
 - mittels konzentrierter Schwefelsäure und Platin 422
 - mittels konzentrierter Schwefelsäure und Quecksilber 422
- Wasserstoffperoxyd als Oxydationsmittel 52—54 56.
- ammoniakalisches, als Absorptionsmittel für Halogene und Schwefel 360
- Wasserstoffperoxydaddition an Formaldehyd 581.
- Wasserstoffperoxyd-Alcinreaktion 397
- Wasserstoffperoxydanlagerung an Blutfarbstoff 478. 546.
- Wasserstoffperoxydanwendung zum Blutnachweis 250
- zum Morphinnachweis 95.
 - zur Darstellung von Pseudomorphin 95
 - zur Wertbestimmung des Braunsteins 467. 468.
 - zur Wertbestimmung des Chamaeleons 467
 - zur Wertbestimmung des Chlorkalks 467
- Wasserstoffperoxydbestimmung durch Kaliumpermanganattitration 262. 463. 464
- gasometrische, mittels Silberperoxyd 398.
 - gasvolumetrische 349. 350. 398.
 - mittels Chromsäure 515.
 - mittels Mennige 435.
 - neben organischen Substanzen 349.
- Wasserstoffperoxyd-Blutkörperchenemisch als Reagens auf Zyanwasserstoff 545. 546.
- Wasserstoffperoxyd-Chlorkalkreaktion 266.
- Wasserstoffperoxyd-Dextrosereaktion 480.
- Wasserstoffperoxyd-Eisenchloridsystem, Wirkung auf Phenole 477
- Wasserstoffperoxyd-Eisenoxydulreaktion 470.
- Wasserstoffperoxyd-Eisenoxydulreaktion 470
- Wasserstoffperoxyd-Eisenrhodanid-

- system, Wirkung auf Chinhydrin und Hydrochinon 477
- Wasserstoffperoxyd-Eiweißreaktion 299
- Wasserstoffperoxyd-Ferrosalzreaktion 481.
- Wasserstoffperoxyd-Ferrosulfatkomplex 481.
- Wasserstoffperoxyd-Formaldehydreaktion 393, 481, 557, 558.
- in Milch 557, 558.
- Wasserstoffperoxyd-Indigoreaktion 397, 479, 480, 481, 581.
- Beschleunigung durch Ferrosalze 479, 480, 481.
- Wasserstoffperoxyd-Indigoweißreaktion 480, 481.
- Wasserstoffperoxyd-Jodkaliumreaktion 258, 419, 478—480.
- und Jodinkreaktion, Beeinflussung durch Ferrosulfat 419.
- Beeinflussung durch Ferrosulfat- \pm -Kupfersulfat 419
- Wasserstoffperoxyd-Jodreaktion 265, 266, 360.
- Wasserstoffperoxyd-Jodwasserstoffreaktion 266
- Wasserstoffperoxyd-Kalumbichromatwirkung auf Plokarpin 101.
- Wasserstoffperoxyd-Kaliumpermanganatreaktion 262, 463, 464, 466, 470, 471
- Wasserstoffperoxydkatalyse des Mangandioxyds 468, 469, 470
- Wasserstoffperoxydkomplexe mit Blutbestandteilen 546
- Wasserstoffperoxyd-Kupfersulfatwirkung auf Chinin und Konchinin 101.
- Wasserstoffperoxyd-Mangandioxydreaktion 467—470.
- Anwendung derselben zur Mangandioxydbestimmung 467, 468.
- Anwendung derselben zur Wasserstoffperoxydbestimmung 467.
- Wasserstoffperoxydnachweis durch die Indigoxydation in Gegenwart von Ferrosalze 480, 481.
- durch mit Kupfersulfat aktiviertes Ferrosulfat 419.
- im Harn 480, 481.
- in Milch nach Feder 287.
- mit Jod 265, 266.
- mittels Bleiesig und Jodkalium 260.
- vermeintlichen, in Pflanzenzellen 479.
- Wasserstoffperoxyd-Naphthylaminreaktion 293.
- Wasserstoffperoxyd-Natriumjodatreaktion 270.
- Wasserstoffperoxyd-Permanganatreaktion 262, 463, 464, 466, 470, 471
- Wasserstoffperoxyd-Schwefligsaurereaktion 481.
- Wasserstoffperoxyd-Silberoxydreaktion 396.
- Wasserstoffperoxyd-Sublimatreaktion 470.
- Wasserstoffperoxyd-Thiosulfatreaktion 275.
- Wasserstoffperoxydtitration mit Kaliumpermanganat siehe Wasserstoffperoxyd-Permanganatreaktion.
- Wasserstoffperoxydüberschuß, Wirkung auf die Weiteroxydation von Indigoblau 480, 481.
- Wasserstoffperoxyd-unterjodige Säurereaktion 266
- Wasserstoffperoxydwirkung auf Blutkörperchen \pm Blausäure 546.
- auf Blutkörperchen \pm Säure 546.
- auf Blutkörperchen \pm Schwefelammonium 546.
- auf die Bromsilberplatte 592.
- auf Jod 270
- auf Karbolsäure (Phenol) 98.
- auf Natriumjodat 270.
- Wasserstoffperoxydzersetzung an Quecksilberoberflächen 531.
- durch ammoniakalische Kupfersalzlösung 97, 98.
- durch Bleiperoxyd 436.
- durch Blutkörperchen 545, 546.
- durch Jod 265, 266
- durch Jodionen 8, 18, 103, 130, 262 bis 265, 275
- durch kolloidales Mangan 468, 469, 470.
- durch Mennige 435.
- durch Mennige, Anwendung zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs der Mennige 435.
- durch Mennige, Anwendung zur Bestimmung des Wasserstoffperoxyds 435.
- durch Mennige, Anwendung zur Bleiperoxydbestimmung 436.
- mittels Chromsäure 514, 515.
- mittels Katalase 269
- mittels Platin usw. 2, 349, 350.
- mittels Silber 396, 397
- mittels Silberoxyd 396.
- Wasserstoffperoxydzersetzungsfähigkeit des Blutes 546.
- Wasserstoffreinigung durch glühendes Platin 328.
- von Arsenwasserstoff mittels glühenden Kupferspanen 413
- Wasserstoff-Stickoxydreaktion 316, 346, 384, 507.
- Wasserstoff-Stickoxydulreaktion 346, 508
- Wasserstoff-Stickstoffdioxydreaktion 508.
- Wasserstoffüberträger 340, 343, 350.
- Wasserstoffübertragung zur Bestimmung

- des ungesättigten Charakters organischer Verbindungen 844
- Wasserstoffübertragungen mittels Kobalt 495
- mittels Nickel 500—511.
 - mittels Palladium 885—848. 583.
 - mittels Palladiumsol 835—848.
 - mittels Platin 847 (siehe ferner unter Platinwirkung und Reduktionen).
- Wasserstoffverbrennung 318. 314. 316. 317
- Wasserstoffverbrennungstemperatur, Herabsetzung in Gegenwart von palladiumtem Kupferoxyd 317.
- Wasserstoffwaschflaschen bei der katalytischen Hydrierung 508.
- Wasserstoffzahl, Begriff 843 344.
- Zunahme bei der katalytischen Hydrierung von Oelen und Fetten mittels Palladiumsol 848.
- Wasserstoffzahlbestimmung 501.
- Wasserstoffkudmaschine von Döbereiner 320
- Wasserwirkung auf Bildung und Zersetzung des Chlorammoniums 13.
- auf das alkoholische Phosphordeshlat 542 545
 - auf den Diazoessigester 129.
 - auf die Bildung des Schwefelsäure-dimethyläthers 15
 - auf die Chlorsilberschwärzung 13.
 - auf die Chlorwasserstoffbildung aus Chlorknallgas 13.
 - auf die Chlorwasserstoff-Silbernitrat- und Chlorwasserstoff-Lackmusreaktion 12. 13.
 - auf die Dichte des Alkohole 25. 202.
 - auf die Esterifizierung von Alkoholen durch organische Säuren 21—26. 202 208
 - auf die Jodkaliumzersetzung 13.
 - auf die Löslichkeit des Bleis in Ammoniak 13
 - auf die Ozinprobe von Reichel-Neumann 220.
 - auf die Oxydation von Phosphor und Phosphorwasserstoff 14.
 - auf die Reaktion des Schwefeltrioxyds mit trockenem Kalk oder Kupferoxyd 13.
 - auf die Schwefelwasserstoff-Silberreaktion 13
 - auf die Trocknung von Blei-, Bleimanganerzissen und Manganerzissen 13. 14.
 - auf die Umsetzung des Diazoessigesters mit Aethylalkohol 18—24. 26. 131.
 - auf die Umsetzung des Diazoessigesters mit Isobutylalkohol 21.
- Wasserwirkung auf die Umsetzung des Diazoessigesters mit Methylalkohol 20 bis 22.
- auf die Zersetzung der konzentrierten Schwefelsäure durch Quecksilber 14.
 - auf die Zersetzung der Oxalsäure durch konzentrierte Schwefelsäure 14 bis 18.
 - auf Rohrzucker bei höherer Temperatur 121.
 - beim Nachweis von Harzölen in Mineralölen 14.
- Wasserzersetzung durch Magnesium 801.
- katalytische, mittels Kobalt 518.
 - katalytische, mittels Nickel 518.
 - katalytische, mittels Platin 513.
- Wechsel der Fällungsbedingungen von Erweiß mit dem Wechsel der Ladung 292. 293.
- der Reaktionsart bei der Permanganat-Oxalsäurereaktion 447.
 - des Sinns der Chlorkalkumwirkung mit der Konzentrationsveränderung 295.
- Wechselseitige Aktivierung 469. 470.
- Induktion 464. 483.
- Wechselwirkung, chemische, zwischen Kohlenoxyd und Palladiumsalzen 818.
- entgegengesetzt geladener Ionen 377.
 - von Hämoglobin und Ferrosalzen bei der Guajakreaktion 476.
 - von Metallen und Zucker 483. 484.
 - zwischen Manganoxydhydrat, Oxalsäure und Permanganat 447.
- Wechselwirkungen bei der Oxydation des Indigo 581.
- Weinanalyse, Anwendung der Döbereinerschen Gährungsprobe 254.
- Anwendung der Titration mit Fehlingscher Lösung 85. 138
- Weinsäure 85 86 87. 98. 161. 162. 168. 170 598—595.
- Weinsäureanwendung bei der Analyse von antimonhaltigem Blei 593 594.
- Weinsäure, Anwendung bei der Dextrinspaltung 168.
- Anwendung bei der Phosphormolybdatfällung in Gegenwart von Eisen 593.
 - Anwendung bei der Starkeverzuckerung 161. 162 168 170
 - Anwendung bei der Trennung des Arsens vom Antimon 595.
 - Anwendung bei der Trennung des Arsens von den Metallen der Eisen-Gruppe 595
 - Anwendung bei der Trennung des Zinks von Aluminium 594.
 - Anwendung bei der Trennung des Zinks von Nickel 594.

- Weinsäurebestimmung 590.
 Weinsäurefällung 802. 587.
 Weinsäurenversion des Rohrzuckers 139.
 Weinsäurenachweis 98 421.
 — in Zitronensäure 421.
 Weinsäureoxydation durch Quecksilbersulfat-Kaliumbichromat 421.
 Weinsäure-Permanganatreaktion 445.
 Weinsäurereaktion mit Wasserstoffperoxyd-Eisensalz-Alkalilösungen 98.
 Weinsäures Aluminium-Kalium 591.
 Weinsäurewirkung auf die basische Antimonsäureabscheidung 593.
 — auf die Bildung des Borsäureäthers 596.
 — auf die Bildung hydrolytischer Trübungen in Antimonlösungen 598.
 — auf die durch Mineralsäuren erzeugte Niederschlagsbildung in Kolchizin-Quecksilberjodidjodkaliumgemischen 259.
 — auf die α -Stanninsalzerersetzung 598.
 — auf die Sn_2Cl_2 -Zersetzung 811.
 — siehe auch Alkalitartrat.
 Weinstein 587. 590. 594 595.
 Weinsteinbestimmung 590.
 Weinsteinensäure, Anwendung bei der Trennung des Chroms von Zink, Eisen und Mangan mittels Schwefelammoniumfällung 594. 595.
 Weiße Farbe, Wirkung auf die Trockenzeit von Oelen 549.
 Weißes Zinn 583.
 Weizenstrohpaltung 180.
 Wepfensche Veratrinprobe 229.
 Weißbestimmung des Braunsteins mittels Wasserstoffperoxyd 467. 468.
 — des Chamäleon mittels Wasserstoffperoxyd 467.
 — des Chlorkalks mittels Wasserstoffperoxyd 467.
 — des Natriumperoxyds 500.
 — von Mangandioxydpräparaten mittels Wasserstoffperoxyd 469.
 Wertigkeitseinfluß auf das Fällungsvermögen der Anionen gegenüber Sauerweiß 298.
 — auf das Fällungsvermögen der Kationen gegenüber Laugeneiweiß 293.
 — bei der Neutralsalzwirkung 289. 298.
 Wertigkeitsregel von Schulze 290.
 Wertigkeitswechsel und Farbänderung 65.
 Wertigkeit, Wirkung auf Kolloide 29. 80. 293.
 Werturteile über das Koppersche Verfahren der Elementaranalyse mittels Platin 558.
 Wesensverwandtschaft des Mangan- und Magnesiumions 528.
 Wetterkontrolle der Steinkohlenbergwerke 319.
 Weylsche Kieatunreaktion 45. 46 199.
 Wiederauftreten des in Alkohol erloschenen Phosphorleuchtens durch Wasserzusatz 542. 545.
 Wiederenfärbung bei längerer Expositionssenz des Jodkalumpapiers 354.
 Wiederholte Fällung siehe Fällung, wiederholte.
 Wieseneisenzinkung auf Albumin 486.
 — auf Berlinerblau 486.
 — auf organische Substanzen 486.
 — auf Stickstoffkohlenstoff- und Stickstoffkohlenwasserstoffverbindungen 486.
 Wiesnerisches Phlorogluzin-Salzsäurereagens 569.
 Wilhelmische Gleichung 106. 107. 112.
 Winklersche Schlange, Anwendung bei der Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen und Eisenlegierungen nach Ledebur 499.
 Winklerscher Apparat für die fraktionierte Verbrennung 831.
 — Apparat für die Methanbestimmung 821 822.
 — Apparat, Modifikation desselben von Dennis und Hopkins 822.
 Winklersches Verfahren zur Ermittlung von Spuren brennbarer Gase mittels Kupferoxyd 400 401.
 Wirkung, gekoppelte, von Oxydase und Reduktasen 580.
 — von Metalloxyden auf Traubenzucker 65.
 Wirkungstärkung bei mehreren Katalysatoren 65 164.
 Wirkungswert von Antimonchloridlösungen 459.
 Wirkungswertverlust von $\frac{1}{2}$ -normaler Oxalsäure mit Schwefelsäurezusatz 258.
 — von $\frac{1}{2}$ -normaler Oxalsäure ohne Schwefelsäurezusatz 258.
 Wismut als Katalysator 521.
 — als Palladiumträger 538.
 — als Sikkativ 429.
 — als verbrennungsbeschleunigendes Agens 355. 521.
 Wismutnachweis mittels Jodkalium 521.
 Wismutnitratwirkung auf die Versäuerung organischer Substanzen 356.
 Wismutprobe von Dragendorff auf Cholin 588.
 Wismutresagenzen auf Harnsucker 71. 72.
 Wismutesquioxidwirkung auf die Verbrennung von Eisen und Eisenlegierungen 498.

- Wöhlsche Reaktion, Anwendung zum Nachweis der Reversibilität der fermentativen Maltosepaltung 59.
- Reaktion, Anwendung zur quantitativen Bestimmung des Milchzuckers 60.
- Reaktion, Anwendung zur Unterscheidung des Milchzuckers und der Maltose von den übrigen Zuckern 59. 60.
- Wolfsocher Benzidin- und Tolidinnachweis 260.
- Wolfram als Induktor 519.
- Wolframoxydation im Platintiegel 354.
- Wolframoxydreaktion 497.
- Wolframoxydwirkung auf die Ameisensäurezerlegung 512 518.
- auf die elementaranalytische Verbrennung 497.
- Wolframsäurebestimmung in salzsaurer Lösung mittels Permanganat 455.
- Wolframsäureinduktion der Molybdänsäurefällung 519.
- Wolframsäurekatalyse der Wasserstoffperoxyd-Jodwasserstoffreaktion 250.
- Wolframsäure, kolloidale, Altern derselben 519.
- Wolframsäurereduktion durch Traubenzucker 83.
- Worm-Müllersche Zuckerprobe 78.
- Xanthone in Glukosiden 104. 180.
- Xylitonbildung 569.
- Xylolumwandlung in Dimethylcyclohexan (Oktonaphten) 503.
- Xylose 180. 215.
- Xyloseberechnung aus dem Furfuralphlorogluzid 215 (siehe ferner Berechnung aus den Phlorogluzidwerten und Faktor für die Umrechnung von Pentosen).
- Xylosebestimmung 215.
- Xylosenachweis 220.
- Zähne, Verbrennung derselben nach Dennstedt 371. 372.
- Zehnkugelfuhr, Anwendung bei der Schwefelbestimmung in Pyrit nach dem Dennstedtverfahren 371.
- Zeitgesetze der Jodabildung 282.
- Zeitpunkt der Nachweismöglichkeit von Phosphor in Leichen 540 541.
- Zellform im Zustand der Sauerstoffbeladung 531.
- im Zustand der Sauerstoffverarmung 531.
- Zellulose - Ammoniumpersulfatreaktion 577. 579.
- Zelluloseanwendung zum Nachweis von Skatol und Indol 235.
- Zellulosebestimmung 176—178.
- in Kakao 177.
- in Mehl 178.
- Zellulose-Kaliumpersulfatreaktion 579.
- Zelluloselösungsvermögen des Kupferoxydammoniaks 98. 99.
- Zelluloseverzuckerung bei Stärkebestimmungen 160. 181. 168. 177.
- Zerfall des Chromsäure-Oxalsäurekomplexes 588.
- des Manganisalzäurekomplexes 454.
- freiwilliger, einer mittleren reaktiven Oxydationsstufe des Mangans in Permanganat und Manganosalt 446.
- komplexer Manganoxalate 446. 447 449.
- Zerfallschema der Manganoxalate 446.
- der Manganoxalate, Teilvorgänge desselben 446.
- der Manganstufe bei der Permanganat-Oxalsäurereaktion 446.
- von Schlow für die Teilreaktionen der Oxalsäure- und Oxysäureoxydation mittels Permanganat 444. 445.
- von Skrabal für die Permanganat-Oxalsäurereaktion 447—449 454.
- Teilreaktionen desselben 447—449.
- von Skrabal für die Permanganat-Salzsäurereaktion 454.
- Einzelphasen derselben 454.
- Zerlegung von Aethan siehe Aethanzerlegung und Spaltung von Aethan.
- von Ameisensäure siehe Ameisensäurezerlegung.
- Zersetzungen durch Eisen mit nachfolgender Ueberträgerwirkung 486—488.
- durch Eisen ohne nachfolgende Ueberträgerwirkung 487.
- Zersetzung, freiwillige, des Blutes 546.
- katalytische, von sekundären und tertiären Alkoholen 512.
- photochemische, der Jodide 558. 554.
- pyrogenetische, von Ammoniak 412.
- pyrogenetische, von Kohlenwasserstoffen 412.
- von Dithionat durch Schwefelsäure bei der Sulfitfärbung mittels Permanganat 465.
- von Eisenchlorid 552.
- von Estern durch Wärme 210.
- von Fettsäureestern mittels Thoriumoxyd 520.
- von Furfural mittels Nickel 487.
- von Hypochlorit mittels Schwermetalloxyden und Salzen 499. 500.
- von Jodwasserstoff 553.
- von Kaliumchlorat mittels Eisenoxyd 487.
- von Kaliumchlorat mittels Mangan-dioxyd 487.

- Zersetzung von Nitrat bei der Verbrennung 497.
- von organischen Eisensalzen 552
 - von Silberphosphit 548.
 - von Wasserstoffperoxyd durch Blutkörperchen 545, 546.
 - von Wasserstoffperoxyd mittels Chromsaure 514 515
- Zersetzungs geschwindigkeit des Ammoniumpersulfats 577
- des Kaliumchlorats siehe Reaktionsgeschwindigkeit der Kaliumchloratzersetzung.
- Zersetzungskatalyse des Eisens 486, 487
- Zerstörung der Asetele durch alkalisches Silbernitrat 561
- des Traubenzuckers im Licht 550.
 - organischer Substanz, Beschleunigung durch Mangan 466.
 - organischer Substanz durch konzentrierte Schwefelsäure, Beschleunigung durch Metalle 516.
 - organischer Substanz für den Nachweis von Giften 422.
 - organischer Substanz mit Kaliumchlorat 595
 - von Dextrose mit Salzsäure 158.
 - von Dextrose, Maltose und Dextrin in neutraler Lösung 170
 - von Guajakblau durch überschüssiges Eisen bei der Terpentin-Guajakreaktion 475
 - von Guajakblau durch Wasseroxidation 461
 - von Indigblau durch sauerstoffübertragende Katalysatoren 476
 - von Lävulose mit Salzsäure 155, 238.
 - von Lävulose mit Salzsäure, Anwendung beim spektroskopischen Galaktosenachweis in Gegenwart von Fruktose 238.
 - von Malerfarben durch Licht mit Glas 548.
 - von Malerfarben durch Licht ohne Glas 548.
 - von Tinte durch Säuren 575
 - von Zucker durch Natriumhypobromit 590
- Zimtalkoholwirkung auf das Phloroglucin-Salzsäureagens 570.
- Zimtsäureverbrennung nach Dennstedt 372.
- Zink als Palladiumträger 593
- als Sikkativ 429
- Zinkaktivierungen 523, 528
- Zink Ammoniumpersulfatreaktion 577.
- Zinkbestimmung durch Alkalichromat 492.
- Zinkblendenverbrennung nach Dennstedt 371
- Zinkchloridaminverbindung als Katalysator der Keton-Aminreaktionen 528 524
- Zink-Eisengemisch, Anwendung zur Nitrat- und Nitritbestimmung 382.
- Zink-Eisenwirkung auf Nitrate in alkalischer Lösung 382, 489, 490
- auf Nitrate in saurer Lösung 382, 491, 492
- Zinkfällung 304, 394.
- Zinkgelb 548.
- Zink-Goldmetallpaar, Anwendung zur Auffindung von Quecksilberspuren 522
- Zink, granuliertes, Anwendung zur Eisenchloridreaktion 526, 527.
- Zinkhydroxydfällung mittels Ammoniak 304.
- Zink-Kupferpaar siehe Kupfer-Zinkpaar.
- Zinklösung in Schwefelsäure 587
- Zinkmitfällung 471, 494, 514, 516
- durch Oxiomhydroxyd 516.
 - durch Eisenhydroxyd 494.
 - durch Nickel 514.
- Zinknachweis in Gegenwart von viel Chrom 516.
- Zink-Nitratreaktion 489—491.
- Zinkoxalatfälligkeit in Säuren, Vermehrung durch Neutralsalz 287
- Zinkoxychloridbildung als Fehlerquelle bei der Chloratreduktion mittels des Kupferzinkpaares 417.
- Zinkoxyd, Anwendung zur Ausfällung des Eisenoxys bei der Manganbestimmung nach Volhard 456—463.
- Anwendung zur Bindung von Wasserstoffionen 457.
 - Anwendung zur Verhinderung der Salzbildung zwischen Mangansuperoxyd und Manganoxydul 457.
- Zinkoxydüberschuß, Einfluß desselben auf die Resultate der Manganbestimmung 461 463.
- Nachteile desselben bei der Permanganatitration des Mangans infolge der vergrößerten Mitfällungstendenz des Manganoxyduls mit Manganoxyd 457 461.
 - Nachteile desselben bei der Permanganatitration des Mangans infolge der Erschwerung der Endreaktion 461.
- Zinkoxydwirkung auf die Eisenverbrennung 498.
- auf die Permanganat-Manganchlorurreaktion mit Wasser 457.
- Zinkpalladiumpaar als Reduktionsmittel 388.
- Zinkperoxydbildung 579.
- Zinkproteinverbindungen, Hemmung ihrer Bildung durch Neutralsalze 295.

Zinksalzwirkung auf die Chromhydr-
oxydfällung durch Ammoniumazetat
800.
Zinkscheidung, unvollständige, von Eisen
494.
Zinksulfatwirkung auf die induzierte
Salzsäureoxydation 450.
Zinksulfidbildung in Säuren 586.
Zinkweißkatalyse der Farbstoffe 548.
Zinkweißwirkung auf Kobaltgelb 548.
— auf Pariserblau 548.
— auf Teerfarbstoffe 548.
Zinkwirkung auf Bleiverbindungen 258.
254.
— auf das Oxydationsvermögen der
Salpetersäure 250.
— auf die Manganfixierung 469.
— auf die Mineralstoffaufnahme beim
Aspergillus niger 469.
— auf die Zuckeroxydation 484
— auf Hydrierungen 522
— auf Indiumtetrachlorid 257.
— auf Lösungsreaktionen 522 523
— auf Quecksilberhaltigen Harn 258.
— auf Rhodiumsalze 258
— auf Spaltungen 522.
— beim Antimonnachweis 527.
Zinn als Katalysator 522.
— als Palladiumträger 533.
— als Sikkativ 429.
— graues, Wirkung auf die Umwand-
lung des weißen Zinns 533.
Zinnallotropisierung 533.
Zinn-Ammoniumpersulfatreaktion 577.
Zinnbestimmung in salzsaurer Lösung
mittels Permanganat 456.
Zinnchloridammoniakwirkung auf die
Benzophenon-Aminkondensation 525
Zinnchloridammoniakwirkung auf Kar-
bolsäure 97.
Zinnchlorid, Anwendung zur Reduktion
des Oxydeisens vor der Permanganat-
titration 458.
Zinnchlorid Goldreaktion 258 (siehe auch
Goldpurbildung und Goldfällung).
Zinnchlorid-Sesamölreaktion 228.
Zinnchlorid Sublimatreaktion 532.
Zinnchloridwirkung auf Iridiumtetra-
chlorid 257.
— auf Karbolsäure 97.
Zinnchloridzersehung, Hemmung dei-
selben durch Chlorammonium 311
— Hemmung derselben durch Weinsäure
311.
Zinndioxyd als Bestandteil des Gold-
purpurs 258
Zinndioxydausscheidung 534.
Zinndioxydhydrogelwirkung, adsorbie-
rende 533.
Zinnfällung durch Eisen 535.

Zinn-Goldmetallpaar, Anwendung zur
Auffindung von Quecksilberspuren 522.
Zinnober 548
Zinn-Permanganatreaktion 456.
Zinnsalzwirkung auf die Zinnallotropi-
sierung 533.
Zinnsulfidlösung in Säuren 586
Zinnwirkung auf die Eisenfällung 522.
— auf die Löslichkeit des Quecksilbers
427
Zitronensäureumlagerung 27.
Zitronenionwirkung auf die Erregbarkeit
des Froschmuskels 291
Zitrationwirkung auf die Rohrzucker-
inversion 818.
Zitratfällung siehe Zitratwirkung auf
Fällungsreaktionen.
Zitratwirkung auf Fällungsreaktionen
258. 312 527 592 593.
— auf die Phosphorsäurefällung durch
Magnesiumsulfat 592
— siehe Alkalitartrat- und Zitratwirkung.
Zitronellol 570.
Zitronensäure als Bestandteil des Esbach-
schen Reagens 252.
— Anwendung bei der Trennung des
Arsens vom Antimon 595.
— Anwendung bei der Trennung des
Arsens von den Metallen der Eisen-
gruppe 595
Zitronensäureanwendung bei der Analyse
von antimonhaltigem Blei 593. 594
Zitronensäureinversion des Rohrzuckers
139 140. 142
Zitronensäurewirkung auf die Chrom-
säureoxydation des Indigos 581.
— auf die Empfindlichkeit des Guajak-
Terpentinreaktion von Ferroisen 476.
477.
— auf die Fällung der Aepfelsäure durch
Kalkwasser 258
— auf die Fällung der Oxalsäure durch
Kalkwasser 258.
— auf die Ferrosalz-Guajakreaktion 477.
479.
— auf die Schwefelwasserstofffällung
des Quecksilbers 593
— auf Glykogen 172
— auf Mitfällungen bei der Phosphor-
säurebestimmung 594.
— auf Stärke 172 (siehe feiner Stärke-
spaltung)
Zucker als Akzeptor für Hämatinsauer-
stoff 478
Zuckerabbau siehe Zuckeroxydation.
Zuckeradsorption durch Kohle 78
Zuckerbestimmung durch Gärung 81.
— im Blut mit Fehlingscher Lösung 80.
81.
— im Blut mit Knappescher Lösung 68.

Zuckerbestimmung im Blut mit Sachsse'scher Lösung 68
 — im Blut nach Bang 76.
 — im Blut nach Claude Bernard 80. 81.
 — im Blut nach Förschbach und Severin 77
 — im Blut nach Offer 77.
 — im Blut nach Reichei und Stein 77.
 — im Wein mit Fehlingscher Lösung 85 137—139.
 — mit Fehlgugcher Lösung, Einfluß der Form der Gefäße auf dieselbe 85
 — mit Knappscher Zyanquecksilberlösung 67—70. 82
 — mit Quecksilberlösungen 67—70. 82
 — mit Sachsse'scher Quecksilberjodid-Jodkaliumlösung 68—70 82.
 — mit Silberlösungen 70.
 — nach Allihn 58 65 84. 87. 88 139 141. 154 155. 169 174. 175
 — nach Allihn-Pfugger 174. 175.
 — nach Bang 76 77.
 — nach Benedict 67
 — nach Fehling 58 59. 65. 68 71. 74 bis 89. 91. 139. 141. 237
 — nach Gentile-Stahlschmidt 67
 — nach Glasmann 69. 70.
 — nach Kjeldahl 85 142 169.
 — nach Meißl 169.
 — nach Meißl-Allihn 161.
 — nach Reischauer 169.
 — nach Soxhlet 84. 86. 87. 136. 138 169.
 — polarimetrische 68. 81 118—120 128. 132—135 138—142. 147—150. 154. 157. 158 176
 — von Rosenthaler 89 90.
 Zuckergärungen 56. 81. 137. 158—155.
 Zuckerkalnmachweis in Milch 143.
 Zucker-Kupferverbindung als Ursache des wechselnden Reduktionsverhältnisses der Zucker 88.
 — bei der Reduktion von Fehlingscher Lösung 88.
 — bei der Trommerprobe 88.
 Zucker-Merkurialsreaktion 535
 Zucker-Methylblauereduktion 478. 474. 536.
 Zucker-Milchweißreaktion 287.
 Zuckernachweis durch chromsaures Kali in alkalischer Lösung 71.
 — in Abwässern 232. 283.
 — nach Haisley 71.
 — nach Romijn 71.
 Zucker-Natriumhypobromitreaktion 590.
 Zuckeroxydation durch alkalische Quecksilbercyanidlösung 69 70.
 — durch Eisenoxydul- und Oxydsalze 65.
 — durch Fehlingsche Lösung siehe Fehlingsche Zuckerbestimmungen und Fehlingsche Lösung

Zuckeroxydation durch Jod in alkalischer Lösung 71
 — durch Kupfersulfat, Azetat usw. 65 66. 83. 90. 91. 93.
 — durch Luftsauerstoff in Gegenwart von Hydroxylionen 51—60 65 103
 — durch Metallverbindungen 68.
 — durch Methylenblau 473. 474. 586.
 — durch Natriumsulfid-Thiosulfat und Seignettesalz 65
 — durch nichtmetallische Verbindungen 60—63.
 — durch Urannitrat 66.
 — physiologische 53 74
 Zuckerprobe nach Campam 78 79.
 — nach Seegen 77. 78
 — nach Trommer siehe Trommerprobe.
 — nach Worm-Müller 78
 Zuckertestation mittels Fehlingscher Lösung 459. 460. 468.
 Zuckerverbrennung in Gegenwart von Ferrokalbonat und anderen Ferro- und Ferrisalzen, Kupfersulfat, Kupferazetat, Urannitrat, Seignettesalz, Thiosulfat und den Karbonaten des Natriums, Chlorammonium, Kupfer, Zink und Aluminium 483
 Zuckerverbrennungsprobe 473. 474 483.
 Zuckerwirkung auf die Alkalhydratfällung des Wismuts 590.
 — auf die Mehrausbeute an Stickstoff bei der Natriumhypobromit-Harnstoffreaktion 589 590.
 — auf die Sauerstoffbeständigkeit des Eisens 488 484.
 — auf die Sauerstoffbeständigkeit des Kupfers 483. 484
 — auf die Sauerstoffbeständigkeit einer Sulfidlösung 484
 — auf die Stickstoffabscheidung bei der Hypobromit Harnstoffreaktion 590
 — auf die Weinsteinabscheidung 590
 — auf die Weinstein-, Weinsäure- und Äpfelsäurebestimmung im Most 590
 — auf Fällungsreaktionen 590—592.
 — auf Oxydationsreaktionen 590.
 Zuckerzerstörung bei der Glykogenspaltung 74.
 — durch Alkalien 138 139 164 (siehe ferner Oxydation von Zucker in Gegenwart von Hydroxylionen und Hydroxylionenwirkung auf die Oxydation von Zucker)
 — durch Natriumhypobromit 590
 Zunahme der Wasserstoffzahl bei der katalytischen Hydrierung von Oelen und Fetten mittels Palladiumsol 343
 Zurückdrängung der Dissoziation des Ammoniumhydroxyds durch Ammoniumsalze 302. 313.

Zurückdrängung der Pikrinsäuredissoziation durch Pikrate 284 285.
 — der Salpetersäuredissoziation durch Nitrate 287.
 — der Salzsäuredissoziation durch Alkalichlorid 287.
 Zurückhalten von Arsen bei der Marshschen Probe durch Kupferlösung 384.
 — von Fluorkalzium und Fluornatrium bei der Verbrennung von Zähnen nach Dennstedt 372.
 — von Nitrat 497.
 — von Schwefelsäure durch Asbest 373.
 — von Schwefelsäure durch Glasröhren 371.
 — von Schwefelsäure durch Platinasbest 352. 369 373.
 Zusammenhang der Kadmiumhalogenide mit ihrer katalytischen Fähigkeit 525.
 — der Reaktionen von Baudouin und Bishop 228. 229.
 — im Vorkommen von Aldehyden und Peroxyden 580.
 — von Hydrogenisation und Dehydrogenisation 511.
 — von Sauerstoffaktivierung und Reduktionsvermögen 579. 580.
 — zwischen dehydrierender, hydrierender und spaltender Wirkung der Edelmetalle 410.
 — zwischen dehydrierender, hydrierender und spaltender Wirkung des Kupfers 410. 412.
 — zwischen dem raschen Vergehen des Endpunkts bei der Permanganattitration des Eisens und der Bildung von Manganosalz 554.
 — zwischen den wasserstoffosenden und oxydativen Eigenschaften des Palladiums 385.
 — zwischen Ionisierung und Ozongehalt 383.
 — zwischen Löslichkeit und Permanganationsfähigkeit 531.
 — zwischen Oxydationsverlauf und Komplexbildung bei der Reaktion organischer Säuren mit Permanganat 445 bis 447.
 — zwischen Sauerstoffübertragung und Spaltungsvermögen bei den Metallen der Platingruppe 394. 395.
 — zwischen Sauerstoffübertragung und Spaltungsvermögen beim Silber 395. 396. 397.
 — zwischen Sauerstoffzahl und Jodzahl 485.
 — zwischen schwerer Veresterungs- und Verseifungsfähigkeit 205. 206.

Zusammenhang zwischen Stickstoffabspaltung, Nitrdbildung und Stickstoffübertragung 412.
 — zwischen Trockenfähigkeit und Sauerstoffabsorptionsgeschwindigkeit bzw. Gewichtszunahme in bestimmter Zeit 431.
 — zwischen Trockenkraft und Jodzahl 430.
 Zuschläge bei der Kohlenstoffverbrennung in Eisen 485.
 Zuverlässigkeit der Nylanderschen Reaktion 72. 73.
 — der Zuckerproben im Harn bei Gegenwart von wenig Zucker 77.
 Zwischenprodukte 5. 8 18. 23. 34 36. 37. 38. 45. 128. 150. 171 199. 208 241. 269—274 338. 443. 446—449. 499. 521.
 — aus Alkohol und Thoriumoxyd bei der Diphenyloxydbildung 521.
 — bei der Einwirkung von Kobaltoxyd auf Hypochlorit 499.
 — der Methanoxydation 338.
 — reaktive, bei der Permanganat-Oxalsäurereaktion 443: 446—449.
 Zwischenreaktionen bei der Permanganat-Ammoniumsäurereaktion 443.
 — bei der Permanganat-Oxalsäurereaktion 442—444 446—449.
 — Geschwindigkeit derselben 442. 444.
 Zwischenreaktionskatalyse 8. 10 45 181. 199. 203. 205. 265. 306 379. 407. 409—412. 500. 524.
 Zwitterionen 277.
 Zyankalium, Anwendung beim Dennstedtverfahren 367.
 — Anwendung zur Ehmierung der Kupfersalzfärbung bei der kolorimetrischen Bestimmung von Eisen in Kupferlegierungen 297.
 Zyankaliumbildung durch Stickstoffübertragung mittels Eisen 438.
 Zyanmetallnachweis mittels der Guajak-Kupferreaktion 404 406. 407.
 Zyan nachweis im Leuchtgas 406. 407.
 Zyanquecksilberlösung von Knapp 67 bis 70. 82. 536.
 Zyanquecksilberreduktion 536.
 Zyanwasserstoffreagens von Schönbein 545. 546.
 Zyanwasserstoffwirkung auf Katalase 545. 546.
 Zyklohexanbildung aus Toluol 502.
 Zyklohexanbspaltung mittels Eisen 437.
 Zyklohexanreduktion, katalytische, mittels Kupfer 510.
 — katalytische, mittels Nickel 510.
 Zymase 200.

Autorenregister¹⁾.

- Abbot 140.
 Abderhalden, E. 175. 176. 180. 188. 184.
 185. 195. 196. 197. 198. 202. 207. 212.
 218.
 — u. Zemplén, Geza 177.
 — siehe Fischer, Emil.
 Abegg 271.
 Abel, E. 6. 8. 9. 102. 275. 277.
 — F. A. 547.
 Aberson siehe Dam, W. van
 Accum 522.
 Acree, S. F. 108 114. 288 286 555.
 556. 558.
 — u. Johnson, J. M. 283.
 — u. Nirdlinger, S. 181.
 — siehe Lormis.
 Adamkiewicz 298 563. 564.
 Adams, L. H. siehe Johnston, J.
 — W. O. siehe Gill, A. H.
 Adler, O. 144.
 — O. u. Adler, R. 478.
 Agostini 88. 586.
 Aikitt siehe Mills u. Snodgrass.
 Akunoff siehe Lunge.
 Albers 166.
 Aliamet 298.
 Allen, F. W. u. Tollens 218. 219.
 — H. 81.
 Allihn 58. 65 84. 87 88 139. 141 154.
 155. 180. 162. 169 174. 175. 222
 Almén 71. 258.
 Aloy, J. u. Bruster, V. 382. 411. 506.
 Amann, J. 193
 Amat 28
 Amberger, C. siehe Paal, C
 Ambühl 85. 87. 227.
 Amouroux 505. 506.
 — siehe Murat, M.
 Amthor, C. 154. 162. 183 287.
 — u. Stern, Y. 154.
 — siehe Haenle.
 Anderson, Th. 326.
 — W. H. 148
 Andés 430.
 André siehe Berthelot.
 — siehe Berthelot u. Matignon.
 Andriéoli 348.
 Andrews, E. R. siehe Coste, J. H
 — L. W. u. Goettach, H. M. 288.
 Andrews-Ure 398 399.
 Andriik, K. u. Hranicka 87.
 Angeli, A. 205 585.
 Anselmino 286
 Antropow, v. 581.
 Antusch siehe Ketel.
 Appjohn, J. 136
 Appiani, G. siehe Menozzi, A.
 Arbousof, A. u. Tichwinsky, M. 418.
 d'Arcet 386.
 Archbutt 200.
 Ardan, A. siehe Skita u. Krauß, M
 Airmanni siehe Malagnini, G.
 Armstrong, H. E. 108.
 — u. Wheeler, E. 281.
 — u. Worley, F. P. 261.
 — siehe Frankland, E.
 Arndt, K. siehe Knorre, v.
 Arnold, C. u. Mentzel, C. 478.
 — V. 46 70.
 Arnoldi, H. siehe Paeßler, J.
 Arrhenius 108. 114. 278 279. 280. 288
 294.
 d'Aronval 80.
 Arzberger 588.
 Asbóth 163.
 Aschan 340.
 Aschoff siehe Jannasch.
 Aston, Emily siehe Walker, J.
 Auchy 457.
 Auger 270.
 Aulard 184.
 Auriol siehe Monnier.
 Autenrieth, W. 179. 190. 198. 229. 245.
 403. 475.
 — u. Hinsberg 191.
 Austin, P. C. 390.

¹⁾ Siehe auch Druckfehlerberichtigung von Autornamen S 790.

- Babo**, v. siehe Fresenius, R.
Bach, A. 65. 339 488. 514.
Bachet u. Savalle 163
Baeyer, A. v. 35 82.
 — u. Piccard 338
 — u. Villiger 394 396 580.
Baier, E. 242.
Bailey 354.
Baker, H. Brereton 18.
Bang, J. 76 77 86 176.
 — u. Overton, E. 295
Bardach, B. u. Silberstein, S. 52.
Bardy siehe Dusart u. Givon.
 — siehe Riche.
Barfoed 58. 65 79.
Barral 518. 519. 555. 557
 — siehe Lépine.
Barreswil 74.
Barreul u. Jean 486.
Barschall 156.
Barth 89. 183
 — siehe Neßler.
Barthe 585.
Baskerville, Ch. u. Miller, F. W. 14.
 — u. Stevenson, R. 338.
Basse u. Selve 593.
Battandier 554
Baubigny 584.
Baudouin 226. 227. 228 229. 246. 247.
 565. 566.
Baudry 165
Bauer, E. 160.
 — H. 552.
Baumann 50. 70 84. 265. 266 467. 468.
 470 515. 578.
 — u. Otto 76.
 — u. Wolkow 50
Baumert 373 543.
 — u. Bode 166.
Baxter, G. P. u. Hickey, Ch. H. 384.
Beach siehe Evans
Béchamp 121. 356.
Bechhold 78. 290. 385. 535. 536
Becker 417
Beckerau 75.
Beckmann 158 380
Beckurts 41. 71. 93. 95. 98. 103. 101.
 192. 226. 230. 245 260 261. 302. 303.
 304. 432. 433. 490 516 517. 518. 520.
 556. 557. 559 565. 572 573.
Bedford siehe Erdmann, E.
Begemann, O. 339. 470 580
 — siehe Woker, G.
Béhal 595
Behre 242.
Behrend u. Morgen 183.
Beilstein u. Jawein 472
Belencki, Elisabeth u. Woker 73.
 — siehe Woker, G.
Bell 499.
Bellier 247. 555. 566. 570. 571.
Belloni siehe Carrasco.
Bellucci, L. 479.
 — u. Sabatani, G. 28.
Belohoubek 455
Beischner siehe Lintner
Bemmelen, van 339 460
Bendix 219.
 — u. Bickel 51.
 — u. Schattenhelm 57
Benedict, St. R. 67.
Benedikt, R. 425. 435.
 — u. Ulzer 227 246. 425. 426. 431.
Benjamin, R. 89.
Bensch 189.
Bensemann 154
Benson, Clara 547
Benz 242
Bérard 398. 399.
Berberich, F. M. siehe Burz, A.
Bergen, J. v. siehe Skita, A. u. Schoß-
 berger, E.
 — siehe Meyer, W. A. u. Skita, A.
Berkenheim siehe Schilow.
Berl siehe Lunge.
Berresteyn, van 512
Berthelm siehe Ehrlich, P.
Berthelot, M. 50. 210. 332 343. 353
 363. 364 396 437.
 — u. André 188
 —, André u. Maignon 364
Berthold, E. siehe Wohl, A
Betz 65
Beitrand, G. 438
 — u. Javillher, M. 469
Berzelius 2. 3. 50. 364 398. 399. 494
 514.
Bettel 415.
Bettendorf 29. 228.
Betti, M. 580.
Beulaygue, L. 65
Bevan, E. J. siehe Cross, C. F.
 — siehe Cross, C. F. u. Briggs, J. F.
 — siehe Cross, C. F. u. Smith, C.
Beythien, A. 227.
Bial, M. 172. 215. 219. 220 224
Biard u. Pellet 151.
Biehniewicz, Sophie 30.
Bickel siehe Bendix.
Bidet 547.
Bielecki, J. 295
Bielser siehe Tollens.
Biesalski, E. siehe Hauser, O.
Bigelow u. Elroy 311.
Bilinski 65.
Biliter (Bilitzer) 273. 293.
Bilutz 121.
Bilutz 66 288
Binks 436
Biot 105. 135.

- Birenbach, L. 250. 298. 349. 396. 419.
 467. 479. 480. 515.
 Bischof 324. 398. 399.
 Bishop 227. 228. 229. 247. 333. 432.
 438. 439. 565. 566. 579.
 Bittmann siehe Reichardt.
 Blackadder 389.
 — siehe Bredig.
 Blackler 437.
 Blair 393.
 Blake 277.
 Bleile 63.
 Bloch siehe Pfeiffer u. Riecke.
 Blondlot 541. 542. 543.
 Blum u. Vaubel 92.
 Blumenthal, F. 187. 219.
 — u. Oppenheim, K. 276.
 Blundell 314.
 Blythe 140.
 Bocavasco 517.
 Bochiocchio 562.
 Bode siehe Baumert.
 Bodenbender 34.
 — u. Scheller 84.
 Bodenstem 553.
 Bodländer 485. 492.
 Bodmer siehe Stokes.
 Bodroux, F. u. Taboury, F. 505.
 Böseken u. Schimmel 101.
 — siehe Holleman.
 Böhm, E. u. Hoffmann, F. A. 172.
 Bömer 246.
 Boethlingk 589.
 Böttcher 491.
 Böttger 71. 72. 403.
 Bognár 280.
 Bohrisch 562.
 Bokorny, Th. 70. 479.
 — siehe Loew, O.
 Bolland, A. 475. 476. 477.
 Bondonneau 150. 160.
 Bonnewyn 428.
 Borchardt 144.
 Borntrager 85. 134. 138. 139.
 — siehe Kulz.
 Borries 433.
 Borsche 336.
 — siehe Oldenburg.
 Borucky 35.
 Boselli 56. 64.
 Boshard siehe Schulze.
 Bothamley u. Thompson, G. R. 417.
 Boudet 28.
 Boudouard 286. 437. 497.
 Bougault 340.
 — siehe Bourquelot, E.
 Bouillon, Lagrange u. Vogel 145.
 Bouma 194. 195.
 Bourquelot 64. 137. 168. 172.
 — u. Bougault 405. 408.
 Boussingault 154. 297. 578.
 Bouveault, L. 411. 412.
 — u. Locquyn, R. 411.
 Boyd, R. siehe Henderson, G. G.
 Brandes 541.
 Brasse 253.
 Braune, H. 22. 23. 283. 285.
 — siehe Bredig.
 Bray 269.
 Brearley 457.
 Bredig, G. 4. 18. 19. 23. 114. 123. 256.
 278. 283. 310. 339. 355. 397. 420. 531.
 546.
 — u. Blackadder 389.
 — u. Braune, H. 103.
 — u. Carter 389.
 — u. Denham 389.
 — u. Fraenkel, W. 18. 19. 20. 129. 130.
 131. 132. 255. 310.
 — u. Liehty, D. M. 15. 16. 18.
 — u. Marck, A. 468. 469.
 — u. Ripley, P. F. 310.
 — u. Sneathly 103.
 — u. Sommer, F. 333. 339. 340.
 — u. Toda 339.
 — u. Walton, J. H. 8. 103. 130. 282.
 284.
 — siehe Will, W.
 Breinl 247.
 Bremer, W. u. Spornagel, F. 241.
 Brieslauer, Alice u. Woker, G. 531.
 Breteau 337. 338. 362. 404. 422. 474. 504.
 — u. Leroux 362. 363.
 Breuer u. Zincke 56.
 — siehe Zincke.
 Breyer 143.
 Brieger siehe Fischer, H. W.
 Brigart 84.
 — siehe Patterson.
 Briggs, J. F. siehe Cross, C. F. u. Bevan.
 Briner, E. 436.
 Bringhenti, A. 531.
 Brode 8. 250.
 Brodtkorb siehe Ost.
 Broek, van den 522.
 Bromela 484.
 Brown, H. T. u. Glendinning 165.
 — u. Heron, J. 153. 172.
 — u. Pickering, S. 33.
 Browne, C. A. 241.
 Bruce, J. siehe Willstätter, R.
 Bruckner 81.
 Brücke 71. 175. 474. 589.
 Brügelmann 326. 359.
 Brühl 206.
 Bruhns 85.
 — u. Volpert 84.
 Brumme 63.
 Brunck, O. 318. 321. 332. 333. 334. 342.
 495. 496. 497. 539.

Brunel 505. 509. 518.
 Bruner, L. u. Czarnecki, S. 558.
 — u. Kozak, L. 553.
 — u. Lahocinsky, Z. 553.
 Brunner, L. 79.
 — u. Messinger, J. 422.
 Brustner, V. siehe Aloy, J.
 Bruttni 88.
 Buchka, K. v 96. 253. 303. 304. 494.
 587. 591.
 Buchner, E. 72.
 — u. Meisenheimer 200.
 — E. u. H. 200.
 —, Buchner H. u. Hahn 200.
 — L. A. 540 546
 Buchta, F. siehe Skrabal, A.
 Bulow 243.
 — siehe Polstorff.
 Bugarazky 586.
 Buignet 465.
 Bunge u. Schmiedeberg 185. 186.
 Bungere u. Fries 164.
 Bunsen 547.
 — u. Roscoe, H. 547.
 Bunte 316 317.
 Burkner 247.
 Burkhard 184 182.
 Burnett 552
 Burr, A. u. Barberich, F. M. 236.
 Burridge, W. 296.
 Burton 353.
 Cabot 584. 585
 Calkins 326
 Calmberg 166.
 Camilla siehe Longi.
 Campani 66. 78. 79. 288.
 Campbell 317.
 Caniszarro 43.
 Canzoneri u. Perciabosco 566.
 Carius 364. 585.
 Carlson, A. J. u. Jacobson, Clara 295.
 — C. E. 144. 478.
 — siehe Conrady.
 Carnot 584.
 Caron, H. 585.
 Carpaux siehe Grégoire, A.
 Carrasco, O. 283. 361.
 — u. Belloni, E. 361.
 — u. Plancher, G. 361. 362.
 — siehe Padoa, M.
 Carstanjen 356.
 Carter siehe Bradig.
 Carughi siehe Padoa.
 Casamajor 134.
 Castelar 436.
 Cayaux 143.
 Caseneuve 80 100. 186.
 Cech siehe Strohmer.
 Centnerszwer 589.

Cesaris siehe Oddo.
 Chalmot, de siehe Gunther, A. u. Tollens.
 Chappuis siehe Hautefeuille.
 Charitschkow 332. 375.
 — siehe Malcapine.
 Château 439.
 Chefdebien, de siehe Sériège.
 Chenevriar 432.
 Chevall 562.
 Chevreul 428.
 Chiari u. Januschka 295.
 Chiaves siehe Padoa.
 Children siehe Daniell.
 Chittenden 163.
 Chladni 373. 380.
 Cipollina 31
 Claesson 359.
 Claisen 39.
 Clarke, L. u. Jones, W. N. 505.
 Classen, A. 61. 93 94. 95. 207. 208. 229.
 249. 252. 258. 260. 261 292. 299. 302
 304. 305 312. 418. 466 516. 517. 518.
 519 520 567. 573 587. 588. 589.
 Claude-Bernard 31. 171. 172.
 Clay siehe Noyes.
 Claget 133. 134 136. 141.
 Clermont 479.
 Clibbens u. Francis 40
 Cloëz 431.
 Clowes, F. 50.
 — u. Colman, J. B. 305.
 Cobenzl siehe Schmitt.
 Cocke siehe Renna.
 Cohen 108. 117. 122.
 Cohn 187
 — E. 63.
 Cohnheim 127. 128. 185. 568.
 Colacicchi, U. 565
 Colasanti 231.
 Cole 226.
 Colin u. Sénéchal 477. 479.
 Colman siehe Clowes, F.
 Connel 50.
 Conrad 139.
 — u. Gutzeit 286.
 Conrady 143.
 — u. Carlson 236.
 Coppenrath siehe Scholl.
 Coquillon 315. 316. 319. 321. 322.
 Costa, J. H. u. Andrews, E. R. 437.
 Cotton 143.
 Counciler 180. 213
 Courtonne 155.
 Cousin 196
 Couturier, F. 512.
 Cramer 196.
 Cramer 200.
 Creydt 134. 147. 148. 149.
 Crismer 80
 Cross, C. F. u. Bevan, E. J. 563. 579.

Cross, Bevan u. Briggs, J. F. 580.
 —, Bevan u. Smith, C. 480. 481.
 Crunkahank 398.
 Cusamier 164.
 Cumming 129.
 Curtius 129. 181. 189.
 Curtman, L. J. u. Rothberg, P. 824.
 Curtmann, O. 60.
 Oaznecki, S. siehe Bruner, L.

Dakin 564.
 Dalmon 541.
 Dalton 856.
 Dam, W. van 182.
 — u. Aberson 87.
 Dammer 852.
 Dammüller 186. 148. 155.
 — siehe Herzfeld u. Wichmann.
 Damour 588.
 Daniell u. Childien 814.
 Danyez 68.
 Darsens, G. 505. 506. 509.
 — u. Rost, E. 505.
 Daubany 554.
 Davidson 437.
 Davies 491.
 Davis, J. Thomas jr. 587.
 Davy 320. 539.
 — Ed. 357.
 — Humphry 357.
 Daw 457.
 Debray 805. 850.
 — siehe Deville.
 Debus 836.
 Deen, van 478. 474. 476. 477.
 Defren 85.
 Defris siehe Ulzer.
 Degener 83.
 — u. Schwartz 61. 75.
 Deiß 354. 460. 462. 463.
 Delbruck 160. 162. 163. 167.
 Deleanon 555.
 Delisle 27.
 Deltour 134.
 Demel 358.
 Denham 840.
 — siehe Bredig.
 Denigès 95. 96. 189. 307. 421.
 Dennis 822.
 — u. Hopkins 322. 332.
 Dennstedt 861. 862. 863. 865. 866. 867.
 868. 869. 870. 872. 873. 874. 875. 876.
 877. 878. 879. 880. 881. 897.
 — u. Hädler 866.
 —, Hädler u. Klünder 372.
 — u. Voigtländer 475.
 Desmoulière 176.
 Dessaignes 85. 42.
 Detmer 164.
 Deus siehe Klage.

Deussen 340.
 Devarda 418.
 Deville u. Debray 389.
 Dichgans siehe Ley.
 Diedrich 165.
 Diefenthaler siehe Muller, Erich.
 Dieffenbach, O. u. Moldenhauer, W. 518.
 Diehl siehe Einhorn.
 Dierssen 180.
 Diesterich 425.
 Dimoth u. Zoppritz 523.
 Ditte 883.
 Dittrich 371.
 Ditz, H. 247. 251. 555. 567. 576. 577.
 578. 579. 580. 581. 587.
 — u. Margosches 252. 586. 587. 590.
 Dobbie, J. J. u. Lauder, A. 358.
 —, Lauder, A. u. Trukler, C. K. 35. 128.
 Döbereiner 2. 50. 254. 318. 314. 320.
 324. 329. 355. 356. 357. 398.
 Döbner 475.
 — u. Lucker 475.
 Doelter 308.
 Domergue 247.
 Domonte 486.
 Donald siehe Mills.
 Donath, Ed. 91. 166. 459. 591.
 — u. Indra, A. 252.
 — u. Schoffel 459. 460. 461. 462.
 — J. 189. 574.
 Donny 86.
 Dougherty 457.
 Douris 505.
 Dovgëlewitsch siehe Ipatiew.
 Dowward 140.
 Dragendorff 191. 541. 588.
 Drawe 240.
 Drechsel u. Klümmer 85.
 Drehschmidt 315. 316. 322. 323. 332.
 343. 400.
 Droop-Richmond 140.
 Drouain siehe Potain.
 Dudley 72. 361.
 Dull siehe Lintner.
 Dulong u. Thénard 314. 340. 357.
 Dumas 381.
 Dumcke siehe Schrader.
 Dunlop, H. siehe Thomson, R. T.
 Dunstan 484.
 — W. R. u. Henry, Th. A. 408.
 Dupont 421.
 Dupré 186.
 Durham 301.
 Dursart siehe Givon u. Bardy.
 Dushman 270.
 Dussard 540. 541. 542. 543.
 Dutta, J. M. siehe Sarkar, A. Ch.
 Duyk 64.
 Dyk 356.

- Earnshaw 316.
 Ebell 349.
 Eccles siehe Thorpe.
 Ecke, van 247.
 Eckmann 402. 403. 404.
 Eder 552.
 Edgar siehe Holt u. Frth.
 Edwards, G. H. siehe Locke
 — Muriel Gwendolen siehe Orten, K.
 J. P. u. King, H.
 Effront 165.
 Eggertz 471.
 Ehrenberg 77. 236.
 Ehrenfeld, R. 441.
 Ehrlich 47. 249. 565.
 — u. Berthelm 309.
 Eibner 548.
 Eijkman, J. F. 504. 506.
 Eiloart 363.
 Einhorn u. Diehl 39.
 — u. Gehrenbeck 39.
 Ekenstein, Alberda van u. Blankema, J. J.
 54. 230. 289. 241.
 — siehe Lobry de Bruyn.
 Elb, M. 265.
 Elion 85.
 Elkan 265.
 Ellett u. Tollens 217.
 Ellinger 194.
 Elliot 234.
 Elroy siehe Bigelow.
 Elster, J. u. Geitel, H. 347.
 Emmerling u. Roges 56.
 Endemann 18.
 — u. Paisley 436.
 Enfield, Ralph Roscoe 281.
 Engel, K. 340.
 — R. 318. 463.
 Engels, W. siehe Wöhler, Lothar.
 Engledue, W. S. 437.
 Engler, C. 502.
 — u. Frankenstein, W. 429.
 Enklaar 503. 504. 505.
 Ephraim, J. 424.
 Eppinger 564.
 Epstein u. Müller, Julius 172. 173.
 Erdmann, E. 501. 506.
 — u. Bedford, F. 501.
 — E. O. 81.
 Erlandsen, A. 375.
 Erlenmeyer, E. u. Hell, C. 35.
 Esbach 552. 589. 590.
 Eschka 354.
 Eason siehe Harcourt, Vernon.
 Euler 108. 278. 279.
 Eury 556.
 Evans, F. J. u. Lotheby, H. 326.
 — Thomas u. Beach, J. E. 200.
 201.
 Ewers 165.
- Fabini 97. 98.
 Fabris, U. 300. 301.
 — siehe Padova, M.
 — siehe Villavecchia.
 Fahrion 425. 426. 427. 428. 429. 430.
 434. 436. 437. 576.
 Fahrner 474.
 Fairlie siehe Pring.
 Fallada, O. siehe Strohmer, F.
 Farnsteiner 85.
 Fauconnier 589. 590.
 Faulenbach 161.
 Favoraki 35.
 Fawait 436.
 Feder 237. 241. 557.
 Federlin 8.
 Fehling, v. 53. 59. 64. 65. 66. 68. 71.
 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83.
 84. 85. 86. 87. 88. 89. 91. 93. 125.
 138. 139. 141. 142. 146. 149. 152.
 156. 159. 162. 163. 169. 170. 197.
 213. 237. 288. 425. 459. 460. 463.
 Feldhofen, A. siehe Kolb, A.
 Fellenberg, Th. v. 52. 53. 138. 141. 156.
 158. 180. 217. 561. 575.
 Fendler, G. 246.
 Fenton 93. 306. 307. 481.
 Ferrari 102.
 Fiehe, J. 66. 158. 238. 239. 240. 241.
 242. 243. 248.
 — siehe Riechen.
 Field 250. 251.
 Filippoff 337.
 Filiti 364.
 Fillinger, F. v. 86.
 Filsinger 159. 403.
 Firth siehe Holt u. Edgar.
 Fischer u. Müller, J. 540.
 — Emil 85. 105. 201.
 — u. Abderhalden, E. 135.
 — siehe Penzoldt.
 — Ernst siehe Schmidt, J.
 — F. 328. 354.
 — H. u. Meyer-Betz 249. 565.
 — H. W. u. Brieger, E. 545.
 — Waldemar M. 461.
 Fitting 27.
 Fleißner siehe Lippmann, E.
 Fleitmann 527.
 Fleury 106. 122.
 Flint 579.
 Florin 547.
 Flückiger 259. 574. 575.
 Focke 81.
 Foerster, F. 271. 272. 273.
 — u. Gyr, K. 271.
 — u. Jorre 273.
 — u. Müller, Erich 273.
 Förster, O. 165.
 Fokin 340. 342. 344. 429. 437. 501. 504.

- Pollenius 455. 527.
 Fomin, W. siehe Tschugajew, L.
 Forcand, de 579
 Fordes u. Gélis 465.
 Foregger, R. v. u. Philipp, H. 579.
 Formánek 84. 87.
 Forschbach u. Severn 77.
 Fournier 345.
 Fownes 85.
 Fox 439. 484.
 Fraenkel, W. 18 129. 130. 810.
 — siehe Bredig.
 Francis, F. u. Geake 40.
 — siehe Clibbens.
 Franck, H. H. siehe Skita, A.
 Francke 163.
 Francoqui u. van de Vyvere 71.
 Frank, E. siehe Moerkel, K.
 Frankenstein siehe Engler
 Frankland 415.
 — E. u. Armstrong, H. E. 807.
 Frazer siehe Murill u. Kastle.
 Fresenius, R. 89. 101. 138 151 154.
 804. 812 821. 826. 848. 850. 853.
 400 466 467. 471. 499. 526. 527.
 548. 594.
 — u. Babo, v. 185. 466.
 — u. Neubauer, C. 541. 543. 544.
 —, Neubauer u. Luck, E. 594.
 — u. Will 173. 467.
 Freund, H. 295.
 — M. 504.
 Freundlich 290
 Freyer 186.
 Frickhinger 162.
 Frieboes 235.
 Friedel 199.
 Friedemann, U. siehe Neisser, M.
 Friedheim 274.
 Frieman u. Wolf 821.
 Fries siehe Bungener.
 Fröhde 516. 517.
 Fröhlich 61.
 Frombers 215
 Frühling, H. 153.
 — u. Schulz, J. 186.
 Fryer siehe Kohn.
 Fühner 469.
 Fürbinger 253.
 Fulmer 191.
 Furcht, Magarethe siehe Wegscheider
 Furry 585.
 Gabutti, E. 556.
 Gadamer, J. 34. 35.
 Galeotti 168.
 Gams, A. siehe Pictet, A.
 Gannesmi 407
 Gans 590.
 Gantenberg 186.
 Garden 313.
 Gardner 487.
 Garner 69.
 — u. Michel 590.
 Gartou 151.
 Gattermann 412.
 Gaud 85.
 Gaudion 506. 508. 511.
 Gautier 56. 318. 383. 384.
 Gawalowski 223. 227.
 Gay-Lussac 273. 398.
 — u. Thénard 398.
 Geake siehe Francis.
 Gebbard 548.
 Gebhardt, v. 62.
 Geduldt 88.
 Geerligs 108.
 Gehlen 145.
 Gehrenbeck siehe Einhorn.
 Geigy u. Königs 39.
 Geiß 486.
 Geißler, E. siehe Hager.
 Geitel, H. siehe Elster.
 Gélis siehe Fordes.
 Gentile 67. 68. 134.
 Genthe 429. 434 436. 437. 549.
 Georgievics, v. 585.
 — u. Springer, L. 443 581. 582.
 Gerber u. Radenhausen 139.
 Gerock 80
 Geriard 75
 Gerum, J. 336.
 — siehe Paal, C.
 Geuther 505.
 Ghilain 456
 Giacosa 195
 Gibbs 7. 804. 472.
 Gibson siehe Vulté.
 Gies, W. J. siehe Loeb, J
 Gilbard 576.
 Gill, A. H. u. Adams, W. O. 425.
 Gillot 189.
 Giorgis 456.
 Givard 185.
 — u. Laborde 79.
 Givon, Dusart u. Bardy 161. .
 Gladding 200.
 Gladstone u. Tribe 414. 417.
 Glaser, C. 592.
 — F. 592.
 Glämann 69. 70
 Glendinning, T. A. siehe Brown, H. T.
 Ghinka, N. siehe Zelnasky, N.
 Glover 146. 280
 Gmelin 250.
 Godchet, M. 504. 505. 506. 509
 — u. Taboury, F. 504. 505.
 Godden, W. siehe Pary, F. W.
 Goettach, H. M. siehe Andrews, L. W.
 Goldschmidt, C. 555. 570.

- Goldschmidt, Heinrich 22 28. 24. 108. 114.
 202. 206. 209. 268. 278. 288. 284. 285.
 — u. Sunde, E. 23. 311.
 — u. Thuesen 285.
 — u. Udby 21. 28.
 Goldemith 411.
 Golodetz 555. 558.
 Gooch, F. A. 359.
 — u. Gruner 466.
 — u. Walker 586.
 Goppelsröder 308.
 Gorski, A. siehe Zelinsky, N.
 Gottlieb 27.
 Graebe 488.
 Graefe 381.
 Gräber 74 356.
 Graf 567.
 Grandmougin 550.
 Gravano 76.
 Grebe 174.
 Grégoire, A. u. Carpioux 218.
 — u. Hendrick 191.
 Gregor 84.
 Gregory 189 297.
 Gréban, N. 323 382.
 Grieb, C. 348.
 Gries 297.
 Griesmayer siehe Maercker.
 Griffin 382. 481.
 Griggi 65.
 Grimbert siehe Jungfleisch.
 Grittner 353.
 Großmann siehe Trebbutt.
 — H. 594.
 Grote, v. u. Tollens 326.
 Grouven 485. 486.
 Grube, K. 175.
 Gruber 301.
 — siehe Musculus.
 Grüneisen 421.
 Grüner siehe Gooch.
 Grünhut, L. 85. 136.
 — u. Rüber, S. H. R. 140. 141. 142.
 Größ 98.
 Grutner 307.
 Grund 215.
 Gescheidlen 58. 59 60.
 Guareschi 46.
 Guarneri 247.
 Günther, A., de Chalmot u. Tollens 218.
 223.
 — siehe Tollens.
 Gdnzburg 124. 570.
 Guérin 225.
 Guichard 160.
 Guillaume-Gental 66.
 Gujard 463.
 Gujenot 160.
 Gulick, Luse siehe Rosanoff, M. A. u.
 Larkin.
 Gunning 45 147 148. 150.
 Gury 177. 178.
 Gutbier 340.
 Gutzert 550.
 — siehe Conrad.
 Gyr, K. 25 26.
 — siehe Foerster, F.
 Haas 68. 137.
 Haber, F. 330 346. 538.
 — u. Just, G. 348.
 Habermann u. Hönig, M. 78.
 — u. Oesterreicher 542. 543. 545.
 Hadach 474.
 Haehn, H. siehe Kof, K.
 Haen, de 89.
 Haenle 153. 156.
 — u. Anthol 154.
 Hagen siehe Worm-Müller.
 Hager 69. 155. 491 544.
 — u. Geißler 306.
 Hahn, Alice 295.
 — C. 315.
 — M. siehe Buchner, H.
 Haigh 402.
 Haldas 541.
 Halban, v. 267. 268.
 Halberkann 235.
 Hall siehe Noyes.
 Haller, A. u. Lasneur 505.
 — u. Martine, C. 505.
 Halphen 14.
 Hamburger siehe Liebermann u. Hor-
 mann.
 Hammarsten 73. 78 352. 568.
 Hammerschmidt 184.
 Hampe 459.
 Handovsky, H. u. Wagner, Richard 292.
 Hanko 97.
 Hankus 316.
 Hansen 189.
 Hantzsch 39.
 Hannus 425.
 Harbeck u. Lunge 348.
 — siehe Lunge.
 Harcourt, Vernon 382. 489. 490.
 — u. Esson 440 441.
 Harden u. Young 200.
 Hardy 29. 290 298. 308.
 — u. Whetham 290.
 Harley 68.
 Harperath 184.
 Harrison 65. 140 141.
 Hartmann 87.
 — C. u. Meyer, Viktor 271.
 — W. 238.
 — W. siehe Paal, C.
 Hartwich, C. u. Winckel, M. 561. 568.
 Harvey 153.
 Harz 268.

- Haßler siehe Dennstedt.
 — siehe Dennstedt u. Klünder.
 Haßbraut, V. siehe Prost, E.
 Hatt siehe Willstätter.
 Hauers, R. siehe Tollens.
 Hauser, O. 383. 528. 537.
 — u. Biesalski, E. 28.
 — u. Herzfeld, H. 332.
 — u. Jost 528.
 — u. Wirth, F. 523.
 Hautefeuille u. Chappuis 547.
 Heckel siehe Knoevenagel.
 Heesko 370 371.
 Hefelmann 85.
 Hegler 76.
 Hehner 78. 84 555.
 Heimrod, G. W. u. Levene, P. A. 340.
 Hein 74. 158.
 Henke 579.
 Heintz 39.
 Heinzerling siehe Rumpf.
 Heist 101.
 Hell, C. siehe Erlenmeyer, E.
 Heller 49. 51. 57. 287. 251.
 Helmholtz 4 5.
 Hempel, W. 93. 315 316. 321. 332.
 323. 328 329. 330 331. 332 333.
 334. 342. 343. 353. 363. 365. 370.
 371 399. 400 406. 422. 438. 439.
 513. 538. 539. 549.
 — u. Kahl 550.
 Henderson, G. G. u. Boyd, R. 394.
 505.
 — u. Pollock, E. F. 504.
 — u. Sutherland, M. 505.
 Hendrick siehe Grégoire, A.
 Hendrixon 281.
 Henneberg 177.
 Henrard, J. T. 505. 506.
 Henn, Victor u. Mayer, A. 303.
 Henniques 483.
 Henry 366.
 — Th. A. siehe Dunstan, W. R.
 — W. 329.
 Hensen 179.
 Herapath 541 543.
 Herbig 437.
 Herles 186 148.
 Hermann, H. 375.
 — W. D. 434.
 Heron siehe Brown.
 Herter 195.
 Hervay siehe Pope.
 Herz, W. 34. 120.
 Herzenstein siehe Zelinsky.
 Herzfeld, A. 61. 76 84. 134. 135. 136.
 141. 143. 164.
 — u. Krone 188. 139.
 —, Wichman u. Dammüller 238.
 — H. siehe Hauser, O.
 Herzig, J. 474.
 — u. Schiff, F. 475.
 Hesse 321.
 Heß 50.
 — K. 345.
 Heuberger 407.
 Heyn 432.
 Hibbert, Eva siehe Knecht.
 Hickey, Ch. H. siehe Baxter, G. P.
 Hilger, A. 138.
 — u. Nattermann 541. 543. 544.
 — u. Rothenfußer, S. 212.
 — u. Wolff 158.
 — siehe Künmann.
 Hiller 150.
 Himly 334.
 Hinsberg siehe Autenrieth.
 Hirschfeld 44.
 Hober 290. 293.
 Hönig, M. u. Jesser 84.
 — u. Schubert, St. 84.
 — u. Spitz, G. 535.
 — u. Zatschek, E. 465.
 — siehe Habermann.
 Hörmann siehe Liebermann u. Ham-
 burger.
 Hoff, van't 294.
 Hoffmann, A. 39.
 — F. A. 41. 125. 126. 127. 128. 129.
 131. 255.
 — siehe Boehm.
 Hofmeister, F. 92. 99. 293.
 Hohenegger siehe Paal.
 Holde 372. 373.
 — u. Marcusson 429.
 Holleman 35.
 — u. Böeseken 85. 86.
 Holmberg 284 291. 310.
 Holmes, J. siehe Thorpe, T. E.
 Holt, A. Edgar E. C. u. Firth, J. B.
 343.
 Hopkins siehe Dennis.
 Hoppenstedt 373.
 Hoppe-Seyler 56 69. 237. 331. 339.
 Horsley 71.
 Hoton 247.
 Hotter 215.
 Houstoun, R. A. 551.
 Howden, R. siehe Ibbotson, F.
 Hranicku siehe Andrik.
 Hubl, v. 344. 424 425 435.
 Hufner 590.
 Hünefeld 474.
 Hughes 12. 13.
 Huismann, J. siehe Lauffs, A.
 Huizinga 63. 545.
 Hundeshagen 302.
 Huppert u. Köbler 127.
 Hurt siehe Mai.
 Hvid, Niels Chr. 502.

Ibbotson, F. u. Howden, R. 392.
 Ihl 61. 142. 144. 218. 232. 241. 570.
 Illosvay de Illosva 340. 348. 479.
 Immerheiser siehe Medicus.
 Inada 564.
 Indra, A. siehe Donath, Ed.
 Ingus siehe Marshall.
 Ipatiew, W. 338. 411. 419. 487. 504.
 505. 512.
 — u. Dovgélewitsch, N. 487.
 — u. Philipow, O. 504.
 —, Jacovlef u. Rakitin, L. 504.
 —, Matof u. Rutala 412.
 — u. Sdzitoweck, W. 412.
 Ishida, Migaku siehe Neuberg
 Italhe, van 307.

 Jaarsveld u. Stokvis 186
 Jacobsen, A. 488.
 — u. Landesen, G. 878. 874.
 Jacobson, Clara siehe Carlson.
 Jacovlef, W. siehe Ipatiew, W. u. Ra-
 kitin, L.
 Jäger u. Unger 218. 215.
 Jagerschmidt 238. 239. 241.
 Jaffé 46. 198.
 Jahn 411.
 Jais 151.
 Jakowkin 264.
 Jaksch, v. 45.
 Jannasch 514.
 — u. Aschoff 587.
 Januschka siehe Chari.
 Jastrowitz siehe Salkowski.
 Javillier siehe Bertrand.
 Jawein siehe Beilstein.
 Jaworowsky 67.
 Jay 589. 590.
 Jean 88. 431.
 — siehe Barreul.
 Jeannel 813.
 Jeller 819.
 Jenkins 556.
 Jerroch siehe Ruff.
 Jessen-Hansen 85. 142.
 Jesser siehe Hönig, M.
 Jodlbauer 167. 538.
 — u. Tappeiner, v. 558.
 Johanson, E. 259.
 Johansson, H. 284.
 Johnson, G. S. 60. 61. 526.
 — J. M. siehe Acree.
 Johnston, J. u. Adams 526.
 Jolles, A. 51. 52. 58. 56. 78. 81. 188.
 144. 174. 215. 217. 220. 221. 546. 550.
 569.
 Jones, C. H. 485.
 — E. W. T. 140.
 — Fr. 550. 551.
 — H. O. u. Richardson, O. W. 255. 257

Jones, L. C. 585.
 — W. J. siehe Orton.
 — W. N. siehe Clarke.
 Jorissen 95. 304. 588. 588.
 — u. Reicher 395. 448. 552. 553. 582.
 583.
 Jorre siehe Foerster, F.
 Joseph, A. F. 279.
 — D. R. u. Meltzer, S. J. 295.
 Joet 528.
 — siehe Hauser.
 Jovitschitch 80.
 Judd 41.
 Jüptner v. Jonstorff 317. 422. 593. 594.
 Jungfleisch 36.
 — u. Grimbert 184.
 Just, G. siehe Haber, F.
 Justum 484.

 Kahlukoff 108.
 Kahl siehe Hempel.
 Kahlenberg 108.
 Kailan 22. 202. 206. 288.
 Kallab 549.
 Kalmann 88.
 Kalmthout, van siehe Schoorl.
 Kametaka siehe Willstätter.
 Kampchulte siehe Manchot.
 Karl, A. siehe Paal.
 Karsch siehe König.
 Kastle u. Murrill 203.
 —, Murrill u. Frazer 204.
 Kastner 355.
 — u. Schweigger 254.
 Kaßner 357. 358.
 Katayama 268.
 Katz 410.
 Kavalier siehe Rochleder.
 Kayser 154.
 Kehrner u. Tollens 236.
 Keiser 239. 242.
 — siehe Ramsen.
 Kékulé 27. 28.
 — u. Strecker 28.
 Kelber u. Schwartz 335.
 Kelhofer 86.
 Kellner 269.
 Kempe siehe Liechti.
 Kempf 398. 394.
 Kent siehe Tollens.
 Kereszty siehe Tangl.
 Kerckhoff 58. 439.
 Kern 182.
 Kerner 68.
 Keip 246.
 Keßler 385. 447. 450.
 Ketel u. Antusch 426.
 Kiliani 56. 179. 198.
 Killing 85.
 Kinder 453.

- King, A. J. 184
 — Harold siehe Orton, P. u. Edwards, M. G.
 Kippenberger 466.
 Kistiakowski 23.
 Kitt 425.
 Kjeldahl 85. 142. 169. 184. 187. 813.
 327. 419. 428. 487.
 Klage u. Deus 804.
 Klason, P. u. Norlin 25
 Klassert 240.
 Klein 857.
 Klemperer, v. 548.
 Kletinsky 49.
 Klever siehe Staudinger.
 Kummer 85.
 — siehe Drechsel.
 Klunder siehe Dannstedt u. Hafler.
 Knapp 67. 68. 69. 82. 586 592. 594.
 Knaue u. Schulz 77.
 Knecht u. Hibbert, Eva 518.
 Knoevenagel 89
 — u. Heckel 411
 Knorre, v. 91. 390. 398. 400.
 — u. Arndt, K. 316. 346.
 Knublauch 825. 826
 Kobert 285. 557. 569. 570
 Koch 197. 298.
 Kocher 295
 Koebner 68
 Köbrich 352.
 Koehchen 38. 39 40 123 280
 König 136 140. 141. 148. 151. 158. 154.
 156. 159. 160 161. 163 166. 167. 168.
 169. 170. 171. 177. 188. 213 214 243.
 498 593.
 — u. Karsch 155. 157
 — u. Sutthoff 161.
 Königs siehe Geigy.
 Königsfeld 144.
 Kof, K. u. Haehn, H. 532.
 Kohn u. Fryer 93.
 Kohn-Abrest 428.
 Kohna 595.
 Kolb u. Feldhofen 68
 Kolbe 882
 Konek-Norwall, v. 364.
 Koninck, L. L. de 48. 98 102. 254. 258.
 259. 297. 300. 301. 302. 308. 304 305.
 311. 312. 318. 427. 436. 449. 453. 466.
 471. 472. 485. 490. 492. 498. 494. 495.
 499 500. 514. 515. 516 522. 525. 526.
 527. 528. 534. 535. 578. 584. 585. 587.
 591. 592. 598. 594. 595. 596
 — u. Meineke 266 351. 471.
 Koningh, L. de 143.
 Konto 555. 559.
 Kopfer 357. 358. 359. 360. 365. 366.
 369. 380
 Kopp siehe Schumacher.
 — siehe Will.
- Kost siehe Penzoldt
 Kostanecki, v. 89. 104. 180. 377. 578.
 Kofler siehe Huppert.
 Koydl 147.
 Kozak, L. siehe Bruner, L.
 Krafft, F. 208.
 — u. Roos, A. 208.
 Kraus, P. 548.
 Kratschmer 175.
 Kraus 74
 Kränse, W. 79.
 — siehe Städeler.
 Krauß, L. siehe Rupp, E.
 — M siehe Skita, A. u. Arolan, A.
 Kraut 34.
 Kreis 226. 227. 228 242. 247. 249. 565.
 566. 567. 568. 569. 571 578.
 Kremann, R. u. Neumann, H. 15.
 Krestinsky u. Nikitine 412.
 Kreusler 189. 486.
 Krieger 164
 Kröber 213. 214. 228.
 — siehe Tollens u. Rimbach.
 Krocker 368.
 Krone siehe Herzfeld.
 Krüger siehe Mann u. Tollens.
 Krukenberg 92. 284 248. 563.
 Krutwig 445.
 Kudeinatsch 484.
 Kuhl 493.
 Kühn 491.
 Kühne 56 77. 92.
 Kula, E. 172. 178.
 — u. Borntrager 173.
 — u. Vogel, J. 172.
 Kunmann u. Hilger 151.
 Küster, F. W. 268. 587.
 Kuhlmann 844.
 Kulisch 188. 309
 Kullgren 108. 121. 128.
 Kunkel 237.
 Kunz-Krause 404.
 Kunze 391 392.
 Kurtanacker 497.
 Kusserow 85
 Kutscheroff 420.
- Laar 573
 Laborde 124.
 — siehe Girard.
 Ladenburg 33. 34. 197. 849.
 Lafon 235.
 Lagrange 75
 — siehe Bouillon u. Vogel.
 Lahocinaky, Z. siehe Bruner, L.
 Lalande u. Tambon 247.
 Lambert 46.
 — u. Thompson, J. C. 383,
 Lampe 104.
 Landesen, G. siehe Jacobsen, A.

- Landois 478
 Landolt 82. 120. 138. 186. 147. 281
 486
 Lane, Howard u. Saubermann 412
 Lang 465.
 Langbein 864
 Lange 45.
 Langer siehe Mond u. Quinke.
 Lapworth 48.
 Larkin siehe Rosanoff u. Gulick, Luise
 Larsen siehe Ruß
 Lassieur siehe Haller.
 Lauder siehe Dobbie, S. J.
 — siehe Dobbie, S. J. u. Tinkler, C. K.
 Laugenstein 87.
 Lauffa u. Huusman 227.
 Laurent 28
 Laves 245.
 Laxa siehe Votocek
 Lea, Sheridan 164
 Lebaigne 404.
 Lebel 35.
 Le Blanc u. Plasmack 511.
 Le Chatelier 498.
 — siehe Mallard.
 Lecoeuvre 108.
 Ledebur 889 890. 891. 892. 898. 422.
 423. 458. 456. 457. 458. 484 492. 498.
 498. 499.
 Leeds 147. 415. 522. 578.
 Leent, van 59.
 Lefèvre u. Tollens 228.
 — siehe Tollens.
 Leffmann 286.
 Legal 45.
 Legler 580.
 Le Goff 61.
 Lehmann, F. siehe Rupp, E.
 — K. B. 89.
 — P. 84.
 — u. Stadlinger 157.
 Lemeland 152.
 Lemoina 301 411.
 Lensen 68. 582
 — siehe Löwenthal.
 Lenz 154. 160. 361. 362.
 — u. Schoorl 812.
 Leo 91
 Leonard, N. u. Smith, H. M. 150.
 Lepéz u. Storch, L. 537.
 — siehe Zulkowski.
 Lépine u. Barral 172.
 Leprince u. Sieveke 501.
 Leroux 504.
 — siehe Bretsau.
 Lespiau u. Yavon 345.
 Letheby 826.
 — siehe Evans.
 Leube 124. 125.
 Levens, P. A. siehe Haimrod, G. W.
 Levoir 361.
 Levy 82.
 Lewin 49
 Lewinski 71. 72.
 Lewis, G. N. u. Wheeler, P. 271.
 Lewkowitsch 201. 571.
 Ley 66. 108.
 — u. Diehgaus 89.
 Leys 185.
 — A. 300
 Lichty, D. M. 15. 16. 18.
 — siehe Bredig
 Lidow 211. 487.
 Lieben 44. 45
 Liebermann 180. 424. 475.
 — C. 180.
 — Leo 284 241.
 Liebig 9. 42. 50. 96. 161. 885. 399. 486.
 450.
 Liechti u. Kempe 850.
 Lillie 294
 Landemann 589. 578.
 Linder u. Picton 291.
 Lindet 149 155 484
 Lindner 468.
 Lindo 61. 94. 95.
 Link, A. u. Mockel, R. 408. 407.
 Lintner 52. 160 162. 164. 167. 222.
 — u. Belschner 165.
 — u. Düll 159.
 — u. Wenglein 165.
 Lapowitz 540.
 Lapp 503.
 Lippert 14. 481. 432. 438. 434. 548.
 Lippmann, E. 380.
 — u. Fleißner 380.
 — O. E. v 108 114. 122. 135 147.
 180. 288.
 Litzendorff siehe Schenck, R.
 Lavache 428. 480. 481. 482. 486. 487.
 Laveing 319.
 Lobry de Bruyn u. van Ekenstein 51.
 188. 144 174.
 Locke, J. u. Edwards, G. H. 28.
 — siehe Ringer.
 Lockemann 838.
 Locquin, R. siehe Bouveault, L.
 Loeb, J. u. Gies 294.
 — u. Wasteneys, H. 294 295.
 — O. 386.
 — W. 291. 294.
 Loebisch 186.
 Loeschke siehe Pfüger.
 Loesner siehe Sieverts.
 Loew, O. 43. 70. 94. 96. 142. 554
 — u. Bokorny 70. 93.
 Löwe, J. 74.
 Löwenthal 64.
 — u. Lensen 107. 272. 274. 278. 279.
 449.

- Long 108. 584.
 Longi u. Camilla 456.
 Lonnes 269.
 — siehe Mylius.
 Lorenz 485.
 Lormis u. Acies 281.
 Lossen 84.
 Louguinne 863.
 Lovén 302.
 Lowry 31. 82.
 Luck siehe Fresenius u. Neubauer.
 Ludwig, E. 253. 474.
 Lübert 556.
 Lücke 188.
 Lucker siehe Dobner.
 Lüthig 241.
 — u. Sartori 66.
 — u. Scholz 238 240. 241.
 Lüttke 189.
 Lugol 44.
 Lundén 279. 287.
 Lunge 167 266. 316. 467. 468.
 — u. Akunoff 348.
 — u. Berl 167.
 — u. Harbeck 348.
 — u. Marchlewski 515.
 — siehe Harbeck.
 Lungwitz siehe Schweitzer.
 Lustgarten 47.
 Luther 447.
 Lutz 260.
 Lyon, A. C. siehe Noyes, W. A.
 Lyons, A. B. 556.

 Mabery 353.
 Mc Crae 556.
 Mc Dermott, F. A. 346.
 Mc Ihmey, P. C. 425.
 Mc Kenzie, A. 85.
 — u. Thompson, H. B. 35.
 Mc Kim Marriot u. Wolf, C. G. L. 297
 585.
 Macri 334.
 Mc Tooh 548.
 Mader 151. 154. 155.
 Maercker 186. 161. 162 163. 167. 171.
 486.
 — u. Griesmayer 164.
 — u. Morgen 161. 170.
 Magendie 172.
 Mahler 363. 365.
 Mai, C. 135. 384.
 — u. Hurt 383. 384.
 — u. Rath 555. 556. 580.
 Mailhe 506. 508. 513. 520. 522.
 — u. Murat 505.
 — siehe Sabatier.
 Malagnin u. Armanni 238.
 Malcapine u. Charitschkoff 486.
 Mallard u. Le Chatelier 320.

 Maly 77.
 Manchot, W. 395. 451.
 — u. Kampschulte 395.
 — u. Wilhelms, O. 451.
 Mandelin 513. 519.
 Manget u. Marion 41.
 — siehe Marion.
 Mankiewicz 542.
 Mann, Krüger u. Tollens 212.
 — u. Tollens 223.
 Mannich 333.
 Manseau 572.
 Maquenne 165. 221.
 Maichlewski 266. 515.
 — siehe Lunge.
 Marck siehe Bredig, G.
 Marcussen, J. 425. 595.
 — siehe Holdo.
 Marek 380. 468.
 Margosches, B. M. 313. 419.
 — u. Woker, Gertrud 99.
 — siehe Ditz, H.
 Margueritte 450. 455.
 Margules siehe Müllerus.
 Marquis 556.
 Marah 333. 541. 543.
 Marshall 390. 392.
 — u. Inglis 390.
 Marson 68.
 Martine, C. siehe Haller, A.
 Martanon 467.
 Marx siehe Neuberg.
 Maschke 72.
 Masene 421. 423.
 Mathews u. Parker 150.
 Mathison 294.
 Matignon u. Trannoy 412. 470.
 — siehe Berthelot u. Andre.
 Matof siehe Ipatiew u. Rutala.
 Maumené 122. 576.
 Maurice 320.
 May, Clarence siehe Stevens, Han-
 nah.
 Mayer 508.
 — siehe Petit, P.
 — A. siehe Henri, Victor.
 — Erwin W. siehe Willstätter.
 — J. E. 4.
 — O. 296.
 — Paul 74 550.
 — u. Neuberg 223.
 — W. 592. 594.
 — Willi u. Tollens 217.
 Mayrhofer 186. 166.
 Mecke 235.
 Medicus 540.
 — u. Immerheiser 151.
 — u. Schwab 163.
 Mehay 148.
 Méhu 252. 589. 590.

- Meineke 268. 269. 270. 296. 304. 308.
 459. 460. 471. 494. 584.
 — siehe Konnack, de.
 Meisenheimer siehe Buchner.
 Meister 426. 429. 437.
 Meißl 136. 145. 146. 149. 150. 161.
 169.
 Meißner 188.
 — u. Shepafd 188
 Mellor 108.
 Meltzer, S. J. 295
 — siehe Joseph, D. R.
 Melzer 580.
 Menke siehe Wright.
 Menozzi, A. u. Appiani, G. 85
 Menschutkin, B. 210.
 — N. 200. 208. 209. 210.
 Mentzel, C. siehe Arnold, C.
 Mergel 70.
 Mering, v. 69. 164.
 — siehe Musculus.
 Mertens, K. H. 67. 305. 306.
 — v. 319.
 Merz 541.
 Messinger siehe Brunner.
 Meulen, van der siehe Mulder.
 Meunier 379
 Meunier-Dollfus siehe Scheurer-Kestner
 Meyer, Arthur siehe Musculus
 — E. 486
 — Erich 50
 — F. 75.
 — Julius 32. 108. 109
 — Lothar 488
 — Richard u. Schuster, S. 381. 382.
 — Victor 205. 206.
 — u. Stadler 382
 — siehe Hartmann, C.
 — W. A. siehe Skita, A.
 — siehe Skita u. Bergen, von.
 Meyer-Betz siehe Fischer, H.
 Meyerhof 295.
 Meyeringh 91.
 Mezger siehe Schmidt, Jul.
 Michael, A. 210.
 — u. Wing 35.
 — u. Wolgast, K. 208. 209. 210.
 Michaelis u. Rona 86.
 Michailow 568
 Michel siehe Garnier.
 Micheli, de 579.
 Michreff siehe Schaposchnikoff.
 Mignone 506. 511.
 Milagouta 55.
 Milbauer, J. 422. 465
 Milchsack u. Roth, W. A. 362. 363.
 Milkowski, Z. v. 163.
 Millar, W. S. 19. 20. 22. 23.
 Miller 387.
 — u. Potts 150.
 Miller, F. W. siehe Baskerville, Ch.
 Milhan 247.
 Millon 423.
 — siehe Reiset.
 Mills, E. J. u. Donald, G. 487.
 — J. Snodgrass u. Aknt 425.
 Mines, G. R. 295.
 Minkowski, v. 77.
 Minot siehe Sabatier.
 Mitscherlich 2. 540. 541. 542. 543. 544.
 545.
 Mittermaier siehe Scheibler.
 Moeckel, K. u. Frank, E. 77.
 — R. siehe Link, A.
 Möhrner 189. 309.
 Mohr 80. 127. 164. 268. 383. 458. 574.
 593.
 Moissan u. Moureu 411. 487.
 Mothesier 590.
 — siehe Ville.
 Moldenhauer, F. 456.
 — W. siehe Diefenbach, O.
 Molisch 77. 281. 283. 241.
 Monckhoven, van 552.
 Mond, Langer u. Quincke 487.
 Monfang 309.
 Monikowski, S. siehe Woker, G.
 Monnier u. Aumol 427
 Moore 51. 57.
 — R. 256
 — Th. 301.
 — W. C. 312. 547.
 Morgen 163.
 — siehe Behrend.
 — siehe Maercker.
 Moritz, B. u. Schneider, C. 484.
 — J. 75. 84.
 Morpurgo 246
 Moser, L. 89.
 Moulin 100. 423
 Mouneyiat 535.
 Mouraour 301
 Moureu siehe Moissan.
 Muck 352.
 Muckerji, P. 544.
 Mühle 487.
 Müller, A. 356. 452
 — Erich 270.
 — u. Diefenthaler 455.
 — u. Wegelin 418. 414.
 — siehe Foerster, F.
 — F. 253. 311
 — Fr. C. G. 460.
 — J. siehe Fischer.
 — Julius siehe Epstein.
 Müller-Thurgau 137.
 Müllerus u. Mangulies 582.
 Müntz 122. 280.
 Muther, A. u. Tollens 217.
 — siehe Tollens.

- Mulder 62. 79 96. 428. 433. 436. 484
 — u. Meulen, van der 347.
 Munk 49. 84
 Munsche 187.
 Mprat 505.
 — u. Amouroux 505.
 — siehe Mailha.
 — siehe Sabatier.
 Murrill siehe Kastle.
 — siehe Kastle u. Frazer.
 Musculus u. Gruber 150. 153.
 — u. Mering, v. 160. 172.
 — u. Meyer, Arthur 150. 200.
 — u. Stern 155.
 Muster, J. F. siehe Woker, G.
 Muth 231
 Mylius 225. 268
 — u. Lonnes 268
 Mylo siehe Wohl

 Namas 457.
 Nasse 172. 298.
 Nastukof 560. 579.
 Natta 49
 Nattermann siehe Hilger.
 Naumann, A. u. Rücker 128
 Nega, J. siehe Wolf, A.
 Neisser u. Friedemann 290.
 Nencki u. Sieber, Nadina 195 243.
 Neogi, P. 569
 Nerking 172. 174.
 — siehe Pfüger.
 Nernst, W. 112 277. 296.
 Neßler 67. 264. 414. 580.
 — u. Barth 163
 Neubauer, C. 62. 79. 187. 192. 180.
 — C. u. Vogel 48 44. 45. 50. 189. 190.
 248. 249. 480.
 — siehe Fresenius.
 — siehe Fresenius u. Luck.
 Neuberg, C. 144 146. 212. 223. 225.
 — u. Ishida, Migaku 53. 86.
 — u. Marx 147.
 — u. Rauchwerger, Dora 225.
 — u. Wohlgemuth, J. 212.
 — siehe Mayer, Paul.
 Neuhoff 66. 242
 Neumann 541
 — A. 219. 220.
 — B. siehe Post
 — H. siehe Kremann, R.
 — F. siehe Parow.
 Neumayer 48. 81.
 Neumeister 92.
 Nickel 370.
 Nicol 184.
 Nihoul 85. 538.
 Nikitine siehe Krestinsky.
 Nirdlinger siehe Acre.
 Nobel 73.

 Noll 197.
 Nord siehe Skita
 Nordoff 89
 Norlin siehe Klason, P.
 Norris 457.
 Nowak 52. 141.
 Noyes u. Clay 457
 — u. Hall 279
 — u. Lyon 269. 271.
 Nylander 66. 71. 72. 78. 74. 81 535.
 Nyman, M. u. Wichmann, A. 242

 Obermayer 193. 194.
 Oddo u. Cesare 232.
 Oechaner de Coninck, W. u. Raynaud
 168.
 Oerum 69 86.
 Oesterleichen siehe Habermann.
 Offer 62. 171.
 Offler 77.
 Ofner 144. 147
 Ohl siehe Winkler, Cl.
 Oldenburg u. Borsche 336.
 Omens 137. 140.
 Oppenheim siehe Blumenthal
 Orchard, R. 307.
 Orlow 429 511 580.
 Orsat 315. 316.
 Orton, K. J. P. 233.
 — P., Edwards, M. G. u. King, H. 564.
 — u. Jones, W. J. 233.
 Osaka, Yukich 33. 230
 Osborne 294.
 Oshima siehe Tollens.
 Ost 76 160. 165. 166.
 — u. Brodtkorb 56.
 — u. Wilkening 56.
 Ostertag 173.
 Ostori 83.
 Ostwald, Walter siehe Ostwald, Wolf-
 gang.
 — Wilhelm 2 3. 8. 10. 23. 31 32. 33.
 106. 107. 114. 118. 119. 125. 235 278.
 286. 287 434. 436. 437. 441. 434. 549.
 588. 592.
 — Wolfgang 294.
 — u. Ostwald, Walter 588.
 Otto 67. 475. 543. 594.
 — siehe Baumann.
 Ottolenghi 225.
 Overton siehe Bang
 Owen 134.
 Ozanam 98.

 Paul, C. 92. 334. 335 336. 342. 533.
 — u. Amberger, C. 335
 — u. Gerum, J. 335. 336. 333.
 — u. Hartmann, W. 335 336. 341. 343.
 — u. Hohenegger, Ch. 336
 — u. Karl, A. 333.

- Paal u. Roth, K 836. 840. 501.
 — u. Windisch 583.
 — siehe Skita, A.
 Padoa, M 506. 507. 518.
 — u. Carrasco, O. 507.
 — u. Carughi, A. 506.
 — u. Chiaves, C 507.
 — u. Fabris, U. 504. 506. 518.
 — u. Ponti, U. 487. 505.
 — u. Savoni 268.
 Paeßler, J. u. Arnoldi, H. 498.
 Paisley siehe Endemann.
 Palmaer 108. 117. 282.
 Pansini 81.
 Papasogh 64.
 Pappadá 308.
 Paramores 269.
 Parous 76.
 Pardeller 437.
 Parker siehe Mathews.
 Parow u. Neumann, F. 165.
 Parry 177.
 Partheil 532.
 Parup 538.
 Paschke siehe Wedekind.
 Paschke 258.
 Paschutin 58.
 Pasteur 145. 167.
 Patterson 84.
 — u. Brigart 84.
 Pattinson 535.
 — J. u. H. S. 534.
 Paul 291 292 298. 295. 312.
 Pavy, F. W. 75. 78. 84. 85. 86. 87. 172.
 — u. Godden, W. 295.
 Paweck 89.
 Péan de St. Gilles 465.
 Pechmann 142. 144. 241.
 Pelgry, R. 425.
 Peligot 56.
 Pellagri 574.
 Pellet 82. 65. 75. 81. 162.
 — siehe Biard.
 Pénzoldt 43.
 — u. Fischer, Emil 47.
 — u. Kost 124.
 Perciabosco siehe Canzoneri.
 Perillon 456.
 Perkin, F. M. u. Pratt 25.
 Perry, Nilson W. 885. 886.
 Peška, Zdenek 84.
 Petersen 200.
 Petut, M. A. 160.
 — P. 164.
 — P. u. Mayer 475. 476.
 Petri 47.
 Petroff 487.
 Petchek 342.
 Pettenkofer, v. 225. 226. 229.
 Pevenase 423.
 Pfaffer 50.
 —, Bloch u. Raecke 187.
 — u. Thurmann 490.
 Pflüger 78. 78. 85. 87. 172. 178. 174.
 175. 176. 474.
 — u. Loeschke 175.
 — u. Nerking 174.
 —, Schöndorff u. Wenzel 78. 78. 82.
 — u. Weidenbaum 174.
 Pfordten, van der 850. 455.
 Pherson siehe Weber.
 Philipow siehe Ipatiew.
 Philipp, H. siehe Foregger, R. v.
 — O. 158.
 Philippe siehe Schaffer.
 Philips, M. 393.
 Philipson 98.
 Phillips, F. C. 381. 382.
 Phipson, T. L. 181. 551.
 Picard 80.
 Piccard, J. siehe Baeyer, v.
 Pick 92.
 Pickering, S. siehe Brown, H. T.
 Pictet, A. u. Gams, A. 576.
 Picton siehe Linder.
 Pinnow, J. 547.
 Pinoff, E. 218. 236.
 Prutti 27.
 Plancher 861.
 — siehe Carrasco.
 Planta, v. u. Reichenau 155.
 Plarce 160.
 Plaschke siehe Le Blanc.
 Pleischl 379.
 Plösz 236.
 Pingge 423.
 Pohl 74.
 Poleck 326.
 Politus 89.
 Pollack 165.
 Pollock, E. F. siehe Henderson, G. G.
 Polowzow 277.
 Polstorff u. Bilow 427.
 Poma 280. 288.
 Ponti siehe Padoa.
 Pope u. Hervey 267.
 Posner 563.
 Post u. Neumann, B. 135. 160. 162. 167.
 Posternak 298.
 Potain u. Drouan 318.
 Pottevin 164.
 Potts siehe Miller.
 Prätorius 306.
 Prager 85.
 Pratt siehe Perkin.
 Pregl 378. 380.
 Preuß 85. 184.
 Preuß u. Tiemann 297.
 Freyer, W. 402.
 Pribram 280. 592.

Price 482.
 Pring u. Fairlie 846.
 Procter, H. R. u. Seymour-Jones, A. 593
 Prost, E. u. Haßreidter, V. 494.
 Prout 898. 899.
 Prud'homme 480. 588.
 Puchot 589.

Quaglio, v. 328.
 Quantin 242.
 Quincke siehe Mond u. Langer.
 Quinquaud 75.

Radenhausen siehe Gerber.
 Rakitin, L. siehe Ipatiew u. Jacovlef, W.
 Rakowski 109
 Rammelsberg 850.
 Ramorino 457.
 Raschig 4. 871.
 Rath siehe Mai.
 Rathgen 136.
 Rau 864.
 Rauchwerger, Dora siehe Neuberg, C.
 Raumer, v. 188. 151. 158. 154. 155. 240
 Ray, Piafolla Chandra 472.
 Raynaud siehe Oechsenr de Cominck, W.
 Beddellen 528. 524. 525.
 Regnault 484.
 Reichard, C. 95. 574
 Reichardt, H. 408
 — u. Bittmann 184. 139.
 Reiche 145.
 Reichel 219.
 — u. Spiro 165.
 Reichenau siehe Planta, v.
 Reichenberg 815.
 Reicher u. Stein 76. 77.
 — siehe Jorissen.
 Reichl 231. 284.
 Reid 181.
 — siehe Remsen.
 Reimer, Marie 547
 Reinhard 295.
 — siehe Zaleski.
 Reinhardt 240. 452. 453. 454. 455. 457.
 458.
 Rennitzer 218.
 Reinke 159. 162. 163. 164. 171.
 Reinsch 240. 253.
 Reis, v. 456.
 Reischauer 169.
 Reiset u. Millon 840
 Reitmaier 527. 528. 534. 594.
 Remsen 458
 — u. Keiser 578.
 — u. Reid 181.
 Rennard 404. 405. 406. 407.
 Renne u. Cooke 472.
 Retter 581.
 Richardson 448.

Richardson siehe Jones.
 Richardt 830. 838.
 Rache u. Bardy 186.
 Richter, E. 513.
 Richters 802.
 Riechen u. Fiehe 240.
 Riecke siehe Pfeiffer u. Bloch.
 Riedel 835.
 Riegler 41. 62. 88. 89. 258. 396. 586
 Riemsdyk, van 887.
 Riesenfeld 514.
 Righi 808.
 Riiber, C. N. siehe Riiber, S. H. R.
 — S. H. R. u. Riiber, C. N. 140. 142.
 — siehe Grünhut.
 Rimbach siehe Tollens und Kröber.
 Rindall 145
 Ringer u. Locke 294.
 Rinmann, L. 534. 585
 Ripley siehe Bredig.
 Ripper 809.
 Ritter siehe Skita.
 Rivett 288. 287.
 Roberts u. Stolinow 251.
 Robertson, A. u. Wynne, A. J. 403. 408.
 Rochleder u. Kawalier 56.
 Rodewald 189.
 Röhmman 85. 172
 Rossing 159. 160.
 Rosler 804.
 Roges siehe Emmerling.
 Rohde 555. 562.
 Romijn 71.
 Rona siehe Michaelis
 Roos, A. siehe Kraft, F.
 Ropp, van der 887. 888. 389.
 Rorive siehe Tollens.
 Rosanoff, Gulick Luise u. Larkin 181.
 Roscoe, H. E. u. Schorlemmer 484.
 — u. Scudder 584.
 — siehe Bunsen
 Rose 49. 92. 187. 214. 351. 356. 387.
 Rosenfeld 57. 78.
 Rosenheim 556.
 Rosenthaler, L. 86. 89. 90. 137. 219.
 222. 562. 569.
 — u. Türk 574.
 Rosin 195.
 Rosoll 235.
 Rossel 74. 475.
 Rossi 550.
 Rost siehe Darzens.
 Roß 75. 135
 Roth, K. siehe Paal.
 — W. A. siehe Milchsack.
 Rothberg siehe Curtman.
 Rothe, J. 854. 498.
 Rothenfußer 58. 54. 55. 142. 143. 230.
 — siehe Hilger.
 Roussin 552.

- Roux 32
 Rubner 66
 Rubricus 391. 456.
 Rudzinski 214.
 Rücker siehe Naumann, A.
 Rurup 456.
 Rütgers 436.
 Ruff 421.
 — u. Jerroch 276.
 Ruggeri siehe Tortelli
 Rumpf u. Heinzerling 80.
 Rupp, E. u. Krauß, L. 69.
 — u. Lehmann, F. 89.
 Russell 14.
 Rustang 385
 Ruß 269.
 — u. Larsen 42.
 Rutala siehe Ipatiew u. Matof.
 Rutherford 303.

 Naare 160. 163. 165
 Sabatier 388. 355 380. 410. 411. 508.
 504. 506. 508 509. 510 511. 521.
 — u. Mailhe 340. 410. 411. 412. 487.
 504. 505. 506. 509. 511. 512 513. 520.
 521.
 — u. Minot 470.
 — u. Murat 412. 505. 506
 — u. Senderens 340 344. 410. 411. 487.
 488. 500. 501. 502. 503. 504 505. 506.
 508. 509. 510. 511. 512. 514.
 Sabatin siehe Belluci.
 Sabin 433. 437.
 Sacc 576.
 Sachs 219. 220.
 — F. 221.
 Sachses 68. 82 155. 159. 160 163. 178.
 182.
 — Heinrich 189.
 Sahli 44. 45. 49. 57. 66. 72 73. 74. 81.
 82 83. 86. 88. 124. 127. 128. 129
 243. 251. 252. 570.
 Saillard 150.
 Salinger 457.
 Salkowski 45. 70 83. 172. 218. 219.
 — u. Jastrowitz 219.
 Salomon 84. 86. 159. 160.
 Samelson 85.
 Samuely 195
 Sandmeyer 412.
 Sapper 199.
 Sarkar u. Dutta 466.
 Sarnström 316. 422 459. 498.
 Sartori siehe Lührig.
 Sasaki, Takaoki 482
 Saubermann siehe Lane, Howard
 Sauer 352 353.
 Sansure 163
 Savalle siehe Bachet.
 Savori siehe Padoa.

 Schade 65 174 394. 473. 474 483. 528
 529. 530. 531.
 Schadee van der Does 32.
 Schaer 66. 90 91. 93. 100. 101 166.
 397. 403. 404. 405. 407. 408 473. 475.
 Schaffer, F. 55. 137.
 — u. Philippe, E. 55. 143. 231.
 Schaposhnikoff u. Michreff 582.
 Schardinger 333. 339 397
 Scheerer 305.
 Scheibler 56. 85. 141.
 — u. Mittermaier 156
 Scheller 76
 — siehe Bodenbender.
 Schenck 68.
 — R u. Litzendorf 421.
 Scherer 237. 540. 543.
 Scheurer-Kestner u. Meunier-Dollfus 363.
 Schiff, F. siehe Herzog
 — H 91. 92. 213 237. 247. 479
 — J. M. 172.
 Schifferdecker 544
 Schullberg 253 276.
 Schulow 441. 442. 443. 444. 445 446.
 482 553. 583
 — u. Berkenheim 582.
 Schimmel siehe Böeseken.
 Schindelmeyer 544.
 Schittenhelm siehe Bendix.
 Schlagdenhauffen 100.
 Schloß 564.
 Schloßberg 485.
 Schmidt, Alexander 479.
 — C. siehe Schraube.
 — E. 39. 570.
 — H. 136.
 — Julius 197.
 — u. Fischer, Ernst 337.
 — u. Mezger 504.
 — M. v. siehe Weidel.
 — O. 68. 74.
 Schmiedeberg 75.
 — siehe Bunge.
 Schmitt 491.
 — u. Cobenzl 156.
 Schmögger 31. 76.
 Schneider 227. 522.
 — C siehe Moritz, B.
 Schöffel siehe Donath, Ed.
 Schonbein 7. 9. 250. 253. 266. 269. 272.
 308 402. 407. 473. 474 479. 480. 481.
 529. 530. 545. 546. 577. 578. 581. 532.
 Schöndorff siehe Pflüger u. Wenzel
 Schöne 479. 546.
 Schönn 404.
 Schöttle 261.
 Scholl 422
 — u. Coppenrath 166.
 Scholz, A. siehe Lührig.
 Schondorff 319.

- Schoor 152.
 Schoorl 89.
 — u. Kalmthout, van 70.
 — siehe Lenz.
 Schorlemmer siehe Roscoe.
 Schoßberger siehe Skita u. Bergen, v.
 Schrader u. Dumcke 487.
 Schraube u. Schmidt, C 35.
 Schröder, Friedr. Heinr. 323.
 — v. 186.
 Schryver 103. 299
 Schubert 436.
 — St. siehe Hönig, M.
 Schübler 879
 Schützenberger 340. 375
 Schultz 94
 Schultze, C B. 535.
 Schulz siehe Knauer.
 — Arthur 475.
 — H 859.
 — J. siehe Fühling, R
 — W K. 575.
 Schulze, E. 35 152. 160.
 — u. Boßhard 35.
 — F. 382
 — H. 290
 — P. F. 415.
 Schumacher u. Kopp 298
 Schumm 478
 — u. Westphal 250.
 Schuster 474.
 — S. siehe Meyer, Richard
 Schwab siehe Medicus.
 Schwalbe, C 579.
 Schwartz siehe Kalber
 Schwarz, H. 74. 135. 188. 359. 436
 — siehe Valentiner
 Schweigger 145.
 — siehe Kastner
 Schweitzer 98.
 — v. Lungwitz 424.
 — siehe Degener.
 Scudder siehe Roscoe, H. E
 Sdzitowiecki siehe Ipatiew.
 Seegen 77. 78 172. 238.
 Seillerie 215
 Seliwanow 143 144. 145. 241. 243 278.
 562.
 Selmi 537. 541.
 Selve siehe Basse.
 Semmler siehe Tiemann.
 Senderens 412. 506. 520
 — siehe Sabatier
 Sénéchal siehe Collin.
 Senter 8 475 545.
 Serger 517.
 Sériège, de u. de Chefdebien 506.
 Severn siehe Forsbach.
 Seymour-Jones, A. siehe Procter, H R
 Shepard siehe Meißner.
 Sherman siehe Williams.
 Shields 122.
 Shimer 351.
 Shukow 508.
 Shuttleworth 351.
 Sidersky 76.
 Sieben 154. 155. 156. 233.
 Sieber 500.
 — Nadina siehe Neucki.
 Siefert 474.
 Siegfeld 246.
 Siegfried 35
 Sieveke siehe Leprince.
 Sieverts, A. 340 436
 — u. Loeßner 340.
 Siewert 491.
 Sigmond, v. 146
 Silberrad u. Roy, Smail 129
 Silberstein siehe Baidach.
 Simrock 74
 Sinding-Larsen 269.
 Sjollem 425.
 Skirrow 270 311.
 Skita, A. 336. 337 342. 508. 509.
 —, Ardan, A. u. Krauß, M. 505.
 —, Beigen, J. v. u. Schoßberger, E. 337.
 — u. Franck, H. 337.
 — u. Meyer, W. A. 335. 336 337.
 —, Meyer, W. A. u. Beigen, v 337.
 — u. Noid 337.
 — u. Paal, C. 335.
 — u. Ritter, H. 337. 505.
 — siehe Meyer, W. A. u. Bergen, v.
 Skrabal, A. 9 268. 269 270 271. 274
 275. 281. 282. 296. 303. 312 441 445.
 446. 447. 448. 450 451. 452. 454. 458
 462. 468.
 — u. Buchta 270 274.
 Skraup 23.
 Slotte 108.
 Smirnow 505.
 Smith, C siehe Cross, C. F. u. Bevan, E. J.
 — G. 49.
 — H. M. siehe Leonard, N.
 — L. 284.
 — Procter 389. 390 392. 397.
 — R. A. 320.
 — W. A. 121. 123. 238.
 Snethlage 114. 233. 234 235. 236. 237.
 — siehe Bredig.
 Snodgrass siehe Mills u. Akitt
 Sobolewa u. Zaleski 565.
 Sodan 337
 Sohn 247.
 Soldani 61 75 76.
 Solimann 57. 64.
 Soltaien 227. 228. 246. 247. 350. 566
 Sommer siehe Bredig.
 Sonnenschein 72. 302. 519
 — v. 474.

Sonnerat 467.
 Sonntag 86.
 Soestgen 159.
 Southerland siehe Henderson.
 Sowhard 165.
 Soxhlet, v. 68 79. 82. 83 84 86 87.
 186. 188. 192 195. 199. 163. 164 169
 170. 459. 468
 Speranski 108.
 Sperry 487.
 Spica 544.
 Spiller 887.
 Spindler 421.
 Spiro siehe Renchel
 Spitalaky 180 514. 515.
 Spitz, G. siehe Hönig, M.
 Spohr 108. 278 286.
 Spornagel siehe Bremer.
 Springer, L. siehe Georgievica, v.
 Sprinkmeyer, H u. Wagner, H 228.
 Sprung 298.
 Stadler siehe Meyer, Victor.
 Stadlunger siehe Lehmann
 Stadt, van der 14.
 Stadelar 592.
 — u. Krane, W. 74
 Stahlschmidt 67.
 Stassano 420.
 Staudinger, H u. Klever 882.
 Steenberg 487.
 Steensma 555 562. 370
 Stehman, J. V. R. 592.
 Stein siehe Reicher.
 Steinmann 886
 Stein 108. 181.
 — J. siehe Amthor, C
 — siehe Musculus
 Steudel 188. 184. 185
 Stevens, Hannah u. May, Clarence
 280.
 Stevenson siehe Baskerville.
 Steglitz 10 269. 271.
 Stölle 89.
 Stokes u. Bodmer 140.
 Stoklasa 469.
 Stokvis siehe Jaarsveld.
 — siehe Velde, van de.
 Stolba 851 852
 Stolinikow siehe Roberts.
 Stone 165. 213.
 Storch, L. siehe Lepéz.
 Strachan 279. 880.
 Straub 409. 410.
 Strauß, H. 194
 Strecker siehe Kekulé.
 Streng 594.
 Striegler 76. 87
 Strissat siehe Zensel.
 Strohl 74
 Strohmer u. Cech 186.

Strohmer u. Fallada 186.
 Strow, A. siehe Whitney, W. R.
 Struve 302.
 Stünkel, Wetzke u. Wagner 302.
 Stumpf 160. 168.
 Stutterheim 74.
 Statzer 181.
 Sule 84. 85. 394.
 O'Sullivan 84. 151. 158 162. 164.
 — u. Thompson 102.
 Sunde siehe Goldschmidt, Heinrich.
 Sutthoff 165.
 — siehe König.
 Svanberg 584.
 Szyzskowski, v. 122. 287. 288. 308.

Tabouriech 467.
 Taboury, F. siehe Bodloux, F.
 — siehe Godchot, M.
 Täuber 487. 488.
 Tafel 199. 387.
 Takahashi, Dengo 77.
 Tambon 226.
 — siehe Lalande.
 Tambor 104.
 Tamm 584.
 Tammann 181 277.
 Tanatar 28.
 Tangl u. Kereszty 422
 Tanret 82.
 Tappeiner, v. siehe Jodlbauer
 Tarugi 477.
 Tattelsall 574.
 Tebb, Christine 172.
 Teichert 42. 140. 148 246. 556.
 Thénard 59. 896. 898. 463. 467. 399.
 — siehe Dulong.
 — siehe Gay-Lussac
 Thierry, de 467.
 Thiéry 408.
 Thörner 816. 819.
 Thomas 457.
 Thompson, C. siehe Wright, C. R. A.
 — F. W. 102.
 — F. W. siehe O'Sullivan.
 — G. R. siehe Bothamley.
 — H. B. siehe Mc Kanne, A.
 — J. C. siehe Lambert.
 Thoms 185. 467.
 Thomson, R. T u. Dunlop, H. 426.
 Thorpe, T. E. u. Eccles 417. 522.
 — u. Holmes, J. 299.
 Thudichum 237
 Thuesen siehe Goldschmidt, Heinrich.
 Thurmann siehe Pfeffer.
 Tichwinsky siehe Arbusoff.
 Tieftrunk 325. 326.
 Tiegel 172
 Tieghem, van 189.
 Tiemann, F. 35.

- Tismann u. Semmler 508.
 — siehe Pienße.
 Tiesenholt, v. 278.
 Tinkler, O. K. siehe Dobbie, J. J. u. Lander, A.
 Tintemann 77.
 Tocher 247.
 Toda siehe Bredig.
 Töppler 899.
 Tollens 70. 148. 180. 212. 213. 214. 217.
 218. 219. 220. 222. 228. 224. 231. 236.
 238. 579.
 — u. Bieler 180.
 — u. Günther 180.
 — u. Hauers, R. 180
 — u. Kent 145.
 —, Kröber, E. u. Rimbach 213.
 — u. Lefèvre 220. 228
 — u. Mayer, Willy 180
 — u. Oshima, K. 221.
 — u. Rorive, F. 180. 232
 — u. Widtsoe, J. A. 221.
 — siehe Allen, E. W.
 — siehe Ellet, W. B.
 — siehe Grote, v.
 — siehe Günther, A. u. Chalmot, de
 — siehe Kehrer.
 — siehe Lefèvre.
 — siehe Mann.
 — siehe Mann u. Krüger.
 — siehe Mayer, Willy.
 — siehe Muther, A.
 — siehe Wehmer.
 — siehe Wheeler, H. J.
 Tommasi 347. 348. 349.
 Tortelli 576
 — u. Ruggieri 247.
 Toth 484. 485.
 Tranpoy siehe Matignon.
 Traube, J. 4. 5. 6. 7. 10.
 — M. 258. 419. 480. 484. 487.
 Treadwell, F. P. 13. 42. 48. 252. 253.
 257. 258. 268. 300. 301. 302. 303. 304.
 305. 313. 393. 418. 455. 537.
 Trebbutt u. Großmann 500
 Tresh 521.
 Trevor 108. 119. 121. 129.
 Trey 32. 33. 279. 280.
 Tribe siehe Gladstone.
 Trillat 419. 556.
 Trommer 43. 63. 65. 66. 73. 74. 78. 81.
 82. 83.
 Tschirch 49.
 Tschirikow 343. 352.
 Tschugajew, L. u. Fomin, W. 345.
 Tucker 184. 351.
 Türk siehe Rosenthaler.
 Tunmann 177. 178. 179.
 Turner 314. 529.
 Twitchell 200. 201.
 Ubbelohde u. Woronin 502.
 Udby siehe Goldschmidt, Heinrich
 Udiánszky 55. 77. 231. 232. 237. 241.
 244. 245. 248.
 Uelsmann 484.
 Ulex 328
 Ulsch 382. 383. 415. 416. 417.
 Ulzer 429. 486.
 — u. Defris 200. 201.
 — siehe Benedikt, R.
 Unger siehe Jäger.
 Uie-Andrews 393. 399.
 Urech 31. 32. 38. 84. 85. 108
 Usiar, v. 427.
 Utz 89. 144. 227. 240. 247. 475. 478.
 555.
 Valentin 324. 325. 326.
 Valentiner u. Schwarz 524
 Valeur 365.
 Varnossy, Zoltan de 384
 Varnio 467.
 Vaubel 426.
 — siehe Blum.
 Vavon 344. 345. 346.
 — siehe Lespiau.
 Velardi 482.
 Velde, van de, u. Stokvis 186. 189.
 Ventre, Pascha 62
 Veraguth siehe Willstätter.
 Vernon, H. M. 294
 Verum 195
 Vidal 301
 Vidan 553.
 Vierordt 59.
 Vignon 580
 Villavecchia u. Fabris 246
 Ville 383.
 — u. Moitessier 475.
 Villiers 466.
 Villiger siehe Baeyer, A. v.
 Violet 75.
 Visser 65
 Vitali 45. 97. 98. 475. 477. 574.
 Vivien 79.
 Voelker 186.
 Vogel, A. 38. 401. 535. 539.
 — siehe Bouillon u. Lagrange.
 — J. siehe Külz.
 — siehe Neubauer.
 Voigtländer siehe Dennstedt.
 Voisenet 558.
 Voit 144.
 Volhard 128. 327. 371. 454. 456. 460.
 463. 496.
 Volland 152.
 Volmer 484.
 Volpert siehe Bruhns.
 Volta 581
 Vortmann, G. 416. 587

Votoček 180
 — u. Laxa 87.
 Vuité u. Gibson 486.
 Vyvère, van de siehe Franconi.

Wacker 233.
 Waegner, A. 394.
 Wagner, H. siehe Sprinkmeyer.
 — Jul. 294. 450.
 — Richard siehe Handowsky, H.
 Wagner, P. siehe Stunkel u. Wetzke.
 Walden 271.
 Walker, C. F. siehe Gooch, F. A.
 — H. S. 580.
 — J. 122.
 — u. Aston, Emily 122.
 — u. Wood, J. K. 122. 123.
 — J. W. 85.
 Wallach 336.
 Waller 425.
 Walters 392.
 Walther, v. 378.
 Walton 18.
 — siehe Bredig.
 Wang 194.
 Wangerin 229. 244.
 Wanter 246.
 Warburg, O. 295. 347.
 Warder 81.
 Warrington 307. 594.
 Warren 366.
 Waser, E. siehe Willstätter, R.
 Washburn 296.
 Wasteneys, H. siehe Loeb, J.
 Waterman 233.
 Wdowaszewski, H. 392.
 Weber, H. 457.
 Weber u. Pherson 152.
 Wedekind, E. 267. 422.
 — u. Paschke, F. 263.
 Weehuizen, F. 235. 408.
 Wegelin siehe Müller, Erich.
 Weger 13. 426. 429. 432. 433. 434. 436.
 Wegscheider, R. 4. 109. 202. 204. 205.
 206.
 — u. Furcht, Margarete 203. 204.
 Wehmer u. Tollens 236.
 Weichardt, W. 473.
 Weidel u. Schmidt 359.
 Weidenbaum siehe Pfüger.
 Weigmann 227.
 Weil 80.
 Wein 84. 136.
 Weinland 140.
 Weinmayr 531.
 Weissmann 343.
 Welbel u. Zeisel 213.
 Weller 165.
 Wender, Neumann 60. 61. 81. 475. 572.
 Wenglein, O. siehe Lintner.

Wenzel, F. siehe Pfüger u. Schöndorff.
 Weppen 229.
 Weiner 23. 309.
 Westmoreland 484. 485.
 Westphal 473.
 — siehe Schumm.
 Wetzke siehe Stunkel u. Wagner.
 Wezumba, Marie 127.
 Weyl 45. 46. 199.
 — u. Zeitler 50.
 Weyland, Helene 531.
 — siehe Woken, G.
 Whalley, de 147.
 Wheeler, A. S. 570.
 — E. siehe Armstrong, H. E.
 — H. J. u. Tollens 218.
 — P. siehe Lewis, G. N.
 Whetham 303.
 — siehe Hardy.
 Whitney, W. R. 123.
 — u. Strow, A. 102.
 Wichman, A. siehe Nymen.
 Wichmann 151.
 — siehe Herzfeld u. Dammüller.
 Widtsoe u. Tollens, B. 221.
 Wiedmann 566.
 Wieland 337. 339. 340. 355. 397. 580.
 Wiesner 569.
 Wijs 344. 424. 426.
 Wilde, v. 344. 488.
 Wilenko 295.
 Wiley 151. 253.
 Wilhelms siehe Manchot.
 Wilhelmy 84. 106. 107. 112. 146.
 Wilke 531.
 Wilkening siehe Ost.
 Will 159. 162.
 — W u. Bredig 33. 34. 123.
 — u. Kopp 348.
 — siehe Fresenius, R.
 Willcock 475.
 Williams 414. 415.
 — u. Sherman 556.
 Williamson 273.
 Willstätter, R. 523.
 — u. Bruce, J. 504.
 — u. Hatt 345.
 — u. Kametaka, T. 503. 504.
 — u. Mayer, Erwin W. 340. 345.
 — u. Veraguth, H. 504.
 — u. Waser, E. 345. 504.
 Winckel, M. siehe Hartwich, C.
 Windaus 179.
 Windisch siehe Paal, C.
 Wing siehe Michael.
 Winkler, Ch. 93. 315. 316. 318. 319. 321.
 322. 325. 326. 327. 331. 332. 344. 346.
 347. 387. 390. 400. 401. 497. 499. 500.
 539. 584.
 — u. Ohl 385.

- Winkler, L. W. 19. 25.
 Winogradoff 77.
 Wintemitz 253.
 Winterstein 146. 180.
 Winthei, C. 36. 87.
 Winton, A. L. jr. 159.
 Wirth, F. siehe Hauser, O.
 — P. H. 28.
 Witte 166. 242.
 Wittich, v. 184. 172.
 Wöhler, F. 96. 161. 804.
 — Lothar u. Engels, W. 519.
 Wöhlk 59. 60.
 Wolbling 29. 30. 48. 90. 277. 418. 456.
 538. 586. 587. 548. 550. 589. 598.
 Wohl, A. 61. 184.
 — u. Beuthold, E. 846.
 — u. Mylo 337.
 Wohlgemuth siehe Neuberg, C.
 Woker, Gertrud 98. 115. 339. 470. 557.
 558. 567. 580.
 — u. Bagemann, O. 478. 581.
 — u. Belencki, Elisabeth 57. 61. 66. 67.
 385. 536.
 — u. Monikowski, S. 406.
 — u. Muster, J. F. 62. 237.
 — u. Weyland, Helene 531.
 — siehe Belencki, Elisabeth.
 — siehe Breslauer, Alice.
 — siehe Margosches.
 Wolf 84.
 — C. G. L. siehe Mc Kim Marriott.
 — W. 491.
 Wolff siehe Hilger.
 — A. 253.
 — u. Nega, J. 253.
 — H. 573.
 — J. 280.
 — N. 303. 456.
 Wolgast, K. siehe Michael, A.
 Wolkow, W. siehe Baumann.
 Wolleman 336.
 Wood, J. K. siehe Walker, J.
 Worley siehe Armstrong.
 Worm-Müller 69. 78.
 — u. Hagen 56. 67. 78.
 Woronin, S. siehe Ubbelohde, L.
 Wortmann, J. 85. 149.
 Woy 85. 593. 594.
 Wright, C. R. A. 384.
 — u. Menke 457.
 — u. Thompson, C. 531.
 Wurster 234. 297. 298. 299. 480. 563.
 Wynne, A. J. siehe Robertson, A.
 Yoshida 146.
 Young 172. 553.
 — siehe Harden.
 Zaleski u. Reinhard 295.
 — siehe Sobolewa.
 Zatschek siehe Höng, M.
 Zeidlitz 533. 536.
 Zeisel u. Stittai 177.
 — siehe Welbel.
 Zentler siehe Weyl.
 Zelter 372.
 Zelinsky, N. 338. 340. 345. 508. 504. 505.
 — u. Glunka, N. 338.
 — u. Gorski, A. 333.
 — u. Herzenstein 338.
 Zemplén, Géza siehe Abderhalden.
 Zenher 251.
 Zimmermann 450. 455. 579.
 Zittlings, v. 108.
 Zöppen 351.
 Zoppritz siehe Dimroth.
 Zoul, van 436.
 Zugmondy 386.
 Zulkowski 184. 166.
 — u. Lepéz 360.
 Zunz 62.